



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of	)	
	)	
Takahiro ISHIZUKA et al.	)	Group Art Unit: Unassigned
	)	
Application No.: Unassigned	)	Examiner: Unassigned
	)	
Filed: December 21, 2000	)	
	)	
For: COLORING COMPOSITION, INK FOR	)	
INK-JET, AND INK-JET RECORDING	)	
METHOD	)	
	)	
	)	

E.L.G.  
5/11/01  
#2

CLAIM FOR CONVENTION PRIORITY

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign applications in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed:

Japanese Patent Application Nos. 11-365187 and 2000-078491;

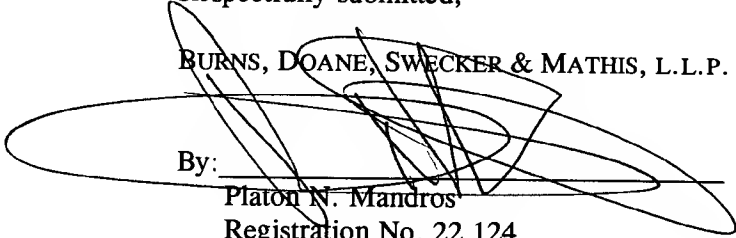
Filed: December 22, 1999 and March 21, 2000;

In support of this claim, enclosed are certified copies of said prior foreign applications. Said prior foreign applications were referred to in the oath or declaration. Acknowledgment of receipt of the certified copies is requested.

Respectfully submitted,

BURNS, DOANE, SWECKER & MATHIS, L.L.P.

Date: December 21, 2000

By:   
Platon N. Mandros  
Registration No. 22,124

P.O. Box 1404  
Alexandria, Virginia 22313-1404  
(703) 836-6620

日 本 国 特 許 庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

JC490 U.S. PTO  
09/740927  
12/21/00

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。 #2

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1 9 9 9 年 1 2 月 2 2 日

出 願 番 号

Application Number:

平成 1 1 年 特 許 願 第 3 6 5 1 8 7 号

出 願 人

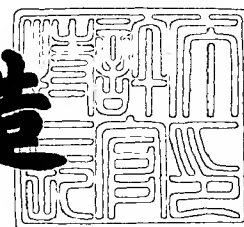
Applicant (s):

富士写真フイルム株式会社

2 0 0 0 年 1 0 月 2 7 日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Patent Office

及 川 耕 造



出 証 番 号 出 証 特 2 0 0 0 - 3 0 8 9 2 6 7

Copied from 09255323 on 04/25/2007

【書類名】 特許願

【整理番号】 FSP-99761

【提出日】 平成11年12月22日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09D 11/00  
C09D 11/02

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

    【氏名】 石塚 孝宏

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

    【氏名】 木村 桂三

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

    【氏名】 山田 真人

【特許出願人】

    【識別番号】 000005201

    【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100079049

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 中島 淳

    【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

    【識別番号】 100084995

    【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 着色微粒子分散物、インクジェット用インク及びインクジェット記録方法

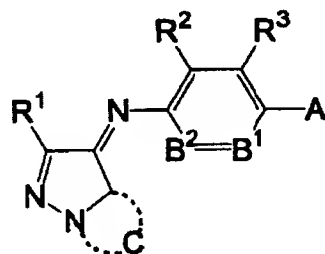
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 油溶性染料と油溶性ポリマーとを含む着色微粒子を水系媒体に分散してなり、波長 510～560 nm の範囲内に最大吸収波長 ( $\lambda_{\max}$  (nm)) があり、該最大吸収波長 ( $\lambda_{\max}$  (nm)) における吸光度を 1 としたとき、波長 ( $\lambda_{\max} + 75$  (nm)) における吸光度が 0.2 以下であり、かつ、波長 ( $\lambda_{\max} - 75$  (nm)) における吸光度が 0.4 以下であることを特徴とする着色微粒子分散物。

【請求項 2】 油溶性染料が下記式 (I) で表される請求項 1 に記載の着色微粒子分散物。

式 (I)

【化 1】



式 (I) 中、 $R^1$  は、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、 $-OR^{11}$ 、 $-SR^{12}$ 、 $-CO_2R^{13}$ 、 $-OCOR^{14}$ 、 $-NR^{15}R^{16}$ 、 $-CONR^{17}R^{18}$ 、 $-SO_2R^{19}$ 、 $-SO_2NR^{20}R^{21}$ 、 $-NR^{22}CONR^{23}R^{24}$ 、 $-NR^{25}CO_2R^{26}$ 、 $-COR^{27}$ 、 $-NR^{28}COR^{29}$  又は  $-NR^{30}SO_2R^{31}$  を表す。 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ 、 $R^{24}$ 、 $R^{25}$ 、 $R^{26}$ 、 $R^{27}$ 、 $R^{28}$ 、 $R^{29}$ 、 $R^{30}$  及び  $R^{31}$  は、それぞれ水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。

A は、 $-NR^4R^5$  又はヒドロキシ基を表す。 $R^4$  及び  $R^5$  は、それぞれ水素原子、脂肪族基、芳香族基又は複素環基を表す。 $B^1$  は、 $=C(R^6)-$  又は  $=N-$  を表す。 $B^2$  は、 $-C(R^7)=$  又は  $-N=$  を表す。 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^6$  及び  $R^7$  は、それ

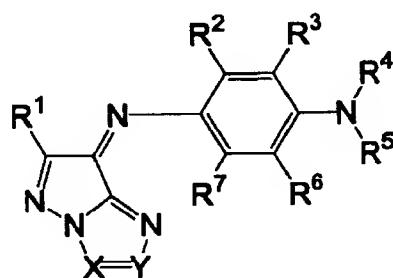
それぞれ水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、 $-OR^{51}$ 、 $-SR^{52}$ 、 $-CO_2R^{53}$ 、 $-OCOR^{54}$ 、 $-NR^{55}R^{56}$ 、 $-CONR^{57}R^{58}$ 、 $-SO_2R^{59}$ 、 $-SO_2NR^{60}R^{61}$ 、 $-NR^{62}CONR^{63}R^{64}$ 、 $-NR^{65}CO_2R^{66}$ 、 $-COR^{67}$ 、 $-NR^{68}COR^{69}$ 又は $NR^{70}SO_2R^{71}$ を表す。 $R^{51}$ 、 $R^{52}$ 、 $R^{53}$ 、 $R^{54}$ 、 $R^{55}$ 、 $R^{56}$ 、 $R^{57}$ 、 $R^{58}$ 、 $R^{59}$ 、 $R^{60}$ 、 $R^{61}$ 、 $R^{62}$ 、 $R^{63}$ 、 $R^{64}$ 、 $R^{65}$ 、 $R^{66}$ 、 $R^{67}$ 、 $R^{68}$ 、 $R^{69}$ 、 $R^{70}$ 及び $R^{71}$ は、それぞれ水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。 $R^2$ と $R^3$ とは、 $R^3$ と $R^4$ とは、 $R^4$ と $R^5$ とは、 $R^5$ と $R^6$ とは、及び、 $R^6$ と $R^7$ とは、互いに結合して環を形成してもよい。

Cは、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、 $-OR^{81}$ 、 $-SR^{82}$ 、 $-CO_2R^{83}$ 、 $-OCOR^{84}$ 、 $-NR^{85}R^{86}$ 、 $-CONR^{87}R^{88}$ 、 $-SO_2R^{89}$ 、 $-SO_2NR^{90}R^{91}$ 、 $-NR^{92}CONR^{93}R^{94}$ 、 $-NR^{95}CO_2R^{96}$ 、 $-COR^{97}$ 、 $-NR^{98}COR^{99}$ 及び $NR^{100}SO_2R^{101}$ の少なくとも1つで置換されていてもよい5員又は6員の含窒素複素環を形成する原子群を表す。該含窒素複素環は、更に別の環と縮合環を形成してもよい。 $R^{81}$ 、 $R^{82}$ 、 $R^{83}$ 、 $R^{84}$ 、 $R^{85}$ 、 $R^{86}$ 、 $R^{87}$ 、 $R^{88}$ 、 $R^{89}$ 、 $R^{90}$ 、 $R^{91}$ 、 $R^{92}$ 、 $R^{93}$ 、 $R^{94}$ 、 $R^{95}$ 、 $R^{96}$ 、 $R^{97}$ 、 $R^{98}$ 、 $R^{99}$ 、 $R^{100}$ 及び $R^{101}$ は、それぞれ水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。

【請求項3】 油溶性染料が下記式 (II) で表される請求項1に記載の着色微粒子分散物。

式 (II)

【化2】



式 (II) 中、 $R^1$ は、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、 $-OR^{11}$ 、 $-SR^{12}$ 、 $-CO_2R^{13}$ 、 $-OCOR^{14}$ 、 $-NR^{15}R^{16}$ 、 $-CONR^{17}R^{18}$ 、 $-SO_2R^{19}$ 、 $-SO_2NR^{20}R^{21}$ 、 $-NR^{22}CONR^{23}R^{24}$ 、 $-NR^{25}$

$\text{CO}_2\text{R}^{26}$ 、 $-\text{COR}^{27}$ 、 $-\text{NR}^{28}\text{COR}^{29}$ 又は $-\text{NR}^{30}\text{SO}_2\text{R}^{31}$ を表す。 $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$ 、 $\text{R}^{13}$ 、 $\text{R}^{14}$ 、 $\text{R}^{15}$ 、 $\text{R}^{16}$ 、 $\text{R}^{17}$ 、 $\text{R}^{18}$ 、 $\text{R}^{19}$ 、 $\text{R}^{20}$ 、 $\text{R}^{21}$ 、 $\text{R}^{22}$ 、 $\text{R}^{23}$ 、 $\text{R}^{24}$ 、 $\text{R}^{25}$ 、 $\text{R}^{26}$ 、 $\text{R}^{27}$ 、 $\text{R}^{28}$ 、 $\text{R}^{29}$ 、 $\text{R}^{30}$ 及び $\text{R}^{31}$ は、それぞれ水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。

$\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^6$ 及び $\text{R}^7$ は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、 $-\text{OR}^{51}$ 、 $-\text{SR}^{52}$ 、 $-\text{CO}_2\text{R}^{53}$ 、 $-\text{OCOR}^{54}$ 、 $-\text{NR}^{55}\text{R}^{56}$ 、 $-\text{CONR}^{57}\text{R}^{58}$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}^{59}$ 、 $-\text{SO}_2\text{NR}^{60}\text{R}^{61}$ 、 $-\text{NR}^{62}\text{CONR}^{63}\text{R}^{64}$ 、 $-\text{NR}^{65}\text{CO}_2\text{R}^{66}$ 、 $-\text{COR}^{67}$ 、 $-\text{NR}^{68}\text{COR}^{69}$ 又は $\text{NR}^{70}\text{SO}_2\text{R}^{71}$ を表す。 $\text{R}^{51}$ 、 $\text{R}^{52}$ 、 $\text{R}^{53}$ 、 $\text{R}^{54}$ 、 $\text{R}^{55}$ 、 $\text{R}^{56}$ 、 $\text{R}^{57}$ 、 $\text{R}^{58}$ 、 $\text{R}^{59}$ 、 $\text{R}^{60}$ 、 $\text{R}^{61}$ 、 $\text{R}^{62}$ 、 $\text{R}^{63}$ 、 $\text{R}^{64}$ 、 $\text{R}^{65}$ 、 $\text{R}^{66}$ 、 $\text{R}^{67}$ 、 $\text{R}^{68}$ 、 $\text{R}^{69}$ 、 $\text{R}^{70}$ 及び $\text{R}^{71}$ は、それぞれ水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。

$\text{R}^4$ 及び $\text{R}^5$ は、それぞれ水素原子、脂肪族基、芳香族基又は複素環基を表す。

X及びYは、それぞれ $-\text{C}(\text{R}^8)=$ 又は $-\text{N}=$ を表す。 $\text{R}^8$ は、水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。X及びYの一方は必ず $-\text{N}=$ を表し、X及びYが同時に $-\text{N}=$ を表すことはない。

【請求項4】 着色微粒子が、油溶性ポリマー中に油溶性染料が分散されてなる請求項1から3のいずれかに記載の着色微粒子分散物。

【請求項5】 着色微粒子が、油溶性ポリマーと油溶性染料とを含有する有機溶媒に水を添加すること、及び、水中に該有機溶媒を添加すること、のいずれかにより、該有機溶媒を乳化させ微粒子化させることにより得られる請求項1から4のいずれかに記載の着色微粒子分散物。

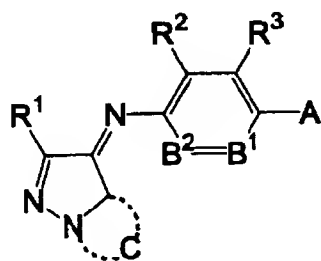
【請求項6】 油溶性ポリマーがビニルポリマーである請求項1から5のいずれかに記載の着色微粒子分散物。

【請求項7】 ビニルポリマーの解離性基がカルボキシル基及びスルホン酸基の少なくとも一方である請求項6に記載の着色微粒子分散物。

【請求項8】 下記式(I)で表される油溶性染料と、カルボキシル基及びスルホン酸基の少なくとも一方を解離性基として有するビニルポリマーとを含む着色微粒子を水系媒体に分散してなることを特徴とする着色微粒子分散物。

式(I)

## 【化 3】



式 (I) 中、 $R^1$  は、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、 $-OR^{11}$ 、 $-SR^{12}$ 、 $-CO_2R^{13}$ 、 $-OCOR^{14}$ 、 $-NR^{15}R^{16}$ 、 $-CONR^{17}R^{18}$ 、 $-SO_2R^{19}$ 、 $-SO_2NR^{20}R^{21}$ 、 $-NR^{22}CONR^{23}R^{24}$ 、 $-NR^{25}CO_2R^{26}$ 、 $-COR^{27}$ 、 $-NR^{28}COR^{29}$  又は  $-NR^{30}SO_2R^{31}$  を表す。 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ 、 $R^{24}$ 、 $R^{25}$ 、 $R^{26}$ 、 $R^{27}$ 、 $R^{28}$ 、 $R^{29}$ 、 $R^{30}$  及び  $R^{31}$  は、それぞれ水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。

A は、 $-NR^4R^5$  又はヒドロキシ基を表す。 $R^4$  及び  $R^5$  は、それぞれ水素原子、脂肪族基、芳香族基又は複素環基を表す。 $B^1$  は、 $=C(R^6)-$  又は  $=N-$  を表す。 $B^2$  は、 $-C(R^7)=$  又は  $-N=$  を表す。 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^6$  及び  $R^7$  は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、 $-OR^{51}$ 、 $-SR^{52}$ 、 $-CO_2R^{53}$ 、 $-OCOR^{54}$ 、 $-NR^{55}R^{56}$ 、 $-CONR^{57}R^{58}$ 、 $-SO_2R^{59}$ 、 $-SO_2NR^{60}R^{61}$ 、 $-NR^{62}CONR^{63}R^{64}$ 、 $-NR^{65}CO_2R^{66}$ 、 $-COR^{67}$ 、 $-NR^{68}COR^{69}$  又は  $-NR^{70}SO_2R^{71}$  を表す。 $R^{51}$ 、 $R^{52}$ 、 $R^{53}$ 、 $R^{54}$ 、 $R^{55}$ 、 $R^{56}$ 、 $R^{57}$ 、 $R^{58}$ 、 $R^{59}$ 、 $R^{60}$ 、 $R^{61}$ 、 $R^{62}$ 、 $R^{63}$ 、 $R^{64}$ 、 $R^{65}$ 、 $R^{66}$ 、 $R^{67}$ 、 $R^{68}$ 、 $R^{69}$ 、 $R^{70}$  及び  $R^{71}$  は、それぞれ水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。 $R^2$  と  $R^3$  とは、 $R^3$  と  $R^4$  とは、 $R^4$  と  $R^5$  とは、 $R^5$  と  $R^6$  とは、及び、 $R^6$  と  $R^7$  とは、互いに結合して環を形成してもよい。

C は、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、 $-OR^{81}$ 、 $-SR^{82}$ 、 $-CO_2R^{83}$ 、 $-OCOR^{84}$ 、 $-NR^{85}R^{86}$ 、 $-CONR^{87}R^{88}$ 、 $-SO_2R^{89}$ 、 $-SO_2NR^{90}R^{91}$ 、 $-NR^{92}CONR^{93}R^{94}$ 、 $-NR^{95}CO_2R^{96}$ 、 $-COR^{97}$ 、 $-NR^{98}COR^{99}$  及び  $-NR^{100}SO_2R^{101}$  の少なくとも 1 つで置換されていてもよい 5 員又は 6 員の含窒素複素環を形成する原子群を表す。該含窒素複素環は、更

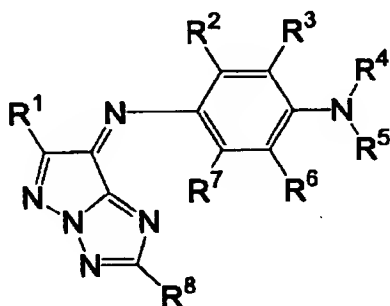


に別の環と縮合環を形成してもよい。 $R^{81}$ 、 $R^{82}$ 、 $R^{83}$ 、 $R^{84}$ 、 $R^{85}$ 、 $R^{86}$ 、 $R^{87}$ 、 $R^{88}$ 、 $R^{89}$ 、 $R^{90}$ 、 $R^{91}$ 、 $R^{92}$ 、 $R^{93}$ 、 $R^{94}$ 、 $R^{95}$ 、 $R^{96}$ 、 $R^{97}$ 、 $R^{98}$ 、 $R^{99}$ 、 $R^{100}$  及び  $R^{101}$  は、それぞれ水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。

【請求項 9】 下記式 (III) で表される油溶性染料と、油溶性ポリマーとを含む着色微粒子を水系媒体に分散してなることを特徴とする着色微粒子分散物。

式 (III)

【化 4】



式 (III) 中、 $R^1$  は、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、 $-OR^{11}$ 、 $-SR^{12}$ 、 $-CO_2R^{13}$ 、 $-OCOR^{14}$ 、 $-NR^{15}R^{16}$ 、 $-CONR^{17}R^{18}$ 、 $-SO_2R^{19}$ 、 $-SO_2NR^{20}R^{21}$ 、 $-NR^{22}CONR^{23}R^{24}$ 、 $-NR^{25}CO_2R^{26}$ 、 $-COR^{27}$ 、 $-NR^{28}COR^{29}$  又は  $-NR^{30}SO_2R^{31}$  を表す。 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ 、 $R^{24}$ 、 $R^{25}$ 、 $R^{26}$ 、 $R^{27}$ 、 $R^{28}$ 、 $R^{29}$ 、 $R^{30}$  及び  $R^{31}$  は、それぞれ水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。

$R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^6$  及び  $R^7$  は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、 $-OR^{51}$ 、 $-SR^{52}$ 、 $-CO_2R^{53}$ 、 $-OCOR^{54}$ 、 $-NR^{55}R^{56}$ 、 $-CONR^{57}R^{58}$ 、 $-SO_2R^{59}$ 、 $-SO_2NR^{60}R^{61}$ 、 $-NR^{62}CONR^{63}R^{64}$ 、 $-NR^{65}CO_2R^{66}$ 、 $-COR^{67}$ 、 $-NR^{68}COR^{69}$  又は  $-NR^{70}SO_2R^{71}$  を表す。 $R^{51}$ 、 $R^{52}$ 、 $R^{53}$ 、 $R^{54}$ 、 $R^{55}$ 、 $R^{56}$ 、 $R^{57}$ 、 $R^{58}$ 、 $R^{59}$ 、 $R^{60}$ 、 $R^{61}$ 、 $R^{62}$ 、 $R^{63}$ 、 $R^{64}$ 、 $R^{65}$ 、 $R^{66}$ 、 $R^{67}$ 、 $R^{68}$ 、 $R^{69}$ 、 $R^{70}$  及び  $R^{71}$  は、それぞれ水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。

$R^4$  及び  $R^5$  は、それぞれ水素原子、脂肪族基、芳香族基又は複素環基を表す。

R<sup>8</sup>は、水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。

【請求項 1 0】 請求項 1 から 9 のいずれかに記載の着色微粒子分散物を含有してなることを特徴とするインクジェット用インク。

【請求項 1 1】 請求項 1 0 に記載のインクジェット用インクを用いて記録を行うことを特徴とするインクジェット記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、油溶性染料を含有する水系の着色微粒子分散物、該着色微粒子分散物を含有してなるインクジェット用インク、及び該インクジェット用インクを用いるインクジェット記録方法に関し、更に詳しくは、色再現（特にマゼンタの色再現）が良好であり、筆記用水性インク、水性印刷インク、情報記録用インク等に好適な着色微粒子分散物、並びに、サーマル、圧電、電界又は音響インクジェット方式に好適なインクジェット用インク及びインクジェット記録方法に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

近年、コンピューターの普及に伴い、インクジェットプリンターがオフィスだけでなく家庭でも、紙、フィルム、布等の印字等に広く利用されている。インクジェット用インクとしては、油性インク、水性インク、固体状インクが知られているが、これらの中でも、製造容易性、取扱性、臭気性、安全性等の点で水性インクが有利であり、水性インクが主流となっている。

【0 0 0 3】

しかし、前記水性インクの多くは、分子状態で溶解する水溶性染料を用いているため、透明性、色濃度が高いという利点があるものの、染料が水溶性であるため耐水性が悪く、いわゆる普通紙に印字すると滲み（ブリード）を生じて著しく印字品質が低下したり、耐光性が悪いという問題がある。

【0 0 0 4】

そこで、前記問題を解決する目的で顔料や分散染料を用いた水性インクが、例

例えば、特開昭56-157468号、特開平4-18468号、同10-110126号、同10-195355号等の各公報において提案されている。

ところが、これらの水性インクの場合、耐水性はある程度向上するものの十分とは言い難く、該水性インク中の顔料や分散染料の分散物の保存安定性に欠け、インク吐出口での目詰まりを起こし易い等の問題がある。また、これらの水性インクの場合、一般に、色相が十分でなく、特にマゼンタ成分の色相が十分でなく、色調の不十分さに基づく色再現性に問題がある。

【0005】

一方、特開昭58-45272号、特開平6-340835号、同7-268254号、同7-268257号、同7-268260号の各公報には、ウレタンやポリエステル分散物粒子に染料を内包させる方法が提案されている。

しかしながら、これらの場合、色調の不十分さに基づく色再現性が十分でなく、所望の濃度に染料を内包した時の染料内包ポリマー分散物の分散安定性や耐水性も必ずしも十分でないという問題がある。

【0006】

他方、特開平9-59552号、同9-111163号、同9-255887号、同10-36728号の各公報には、ピラゾロトリアゾールに芳香族ジアミンをカップリングさせた色素を使用することにより、色調を改良することが提案されている。

しかしながら、これらの場合、受像紙の種類によって色調が変化してしまう、また耐水性も十分でないという問題がある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、前記従来における諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、着色微粒子の分散安定性に優れ、紙依存性がなく、任意に選択した紙に印字した際の発色性・色調（特にマゼンタの色再現）に優れ、かつ耐水性、耐光性にも優れ、筆記用水性インク、水性印刷インク、情報記録用インク等に好適な着色微粒子分散物、並びに、サーマル、圧電、電界又は音響インクジェット方式に好適であり、ノズル等を用いて印字等を行った際、該ノズ

ル先端で目詰まりを起こすことがなく、紙依存性がなく、任意に選択した紙に印字した際の発色性・色調（特にマゼンタの色再現）に優れ、かつ耐水性、耐光性にも優れるインクジェット用インク及びインクジェット記録方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

前記課題を解決するための手段は、以下の通りである。即ち、

<1> 油溶性染料と油溶性ポリマーとを含む着色微粒子を水系媒体に分散してなり、波長510～560nmの範囲内に最大吸収波長（ $\lambda_{\max}$ （nm））があり、該最大吸収波長（ $\lambda_{\max}$ （nm））における吸光度を1としたとき、波長（ $\lambda_{\max}+75$ （nm））における吸光度が0.2以下であり、かつ、波長（ $\lambda_{\max}-75$ （nm））における吸光度が0.4以下であることを特徴とする着色微粒子分散物である。

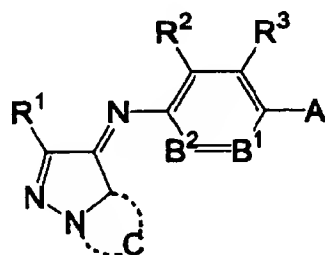
【0009】

<2> 油溶性染料が下記式（I）で表される前記<1>に記載の着色微粒子分散物である。

式（I）

【0010】

【化5】



【0011】

式（I）中、 $R^1$ は、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、 $-OR^{11}$ 、 $-SR^{12}$ 、 $-CO_2R^{13}$ 、 $-OCOR^{14}$ 、 $-NR^{15}R^{16}$ 、 $-CONR^{17}R^{18}$ 、 $-SO_2R^{19}$ 、 $-SO_2NR^{20}R^{21}$ 、 $-NR^{22}CONR^{23}R^{24}$ 、 $-NR^{25}CO_2R^{26}$ 、 $-COR^{27}$ 、 $-NR^{28}COR^{29}$ 又は $-NR^{30}SO_2R^{31}$ を表す。 $R^{11}$

、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ 、 $R^{24}$ 、 $R^{25}$ 、 $R^{26}$ 、 $R^{27}$ 、 $R^{28}$ 、 $R^{29}$ 、 $R^{30}$ 及び $R^{31}$ は、それぞれ水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。

Aは、 $-NR^4R^5$ 又はヒドロキシ基を表す。 $R^4$ 及び $R^5$ は、それぞれ水素原子、脂肪族基、芳香族基又は複素環基を表す。 $B^1$ は、 $=C(R^6)-$ 又は $=N-$ を表す。 $B^2$ は、 $-C(R^7)=$ 又は $-N=$ を表す。 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^6$ 及び $R^7$ は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、 $-OR^{51}$ 、 $-SR^{52}$ 、 $-CO_2R^{53}$ 、 $-OCOR^{54}$ 、 $-NR^{55}R^{56}$ 、 $-CONR^{57}R^{58}$ 、 $-SO_2R^{59}$ 、 $-SO_2NR^{60}R^{61}$ 、 $-NR^{62}CONR^{63}R^{64}$ 、 $-NR^{65}CO_2R^{66}$ 、 $-COR^{67}$ 、 $-NR^{68}COR^{69}$ 又は $NR^{70}SO_2R^{71}$ を表す。 $R^{51}$ 、 $R^{52}$ 、 $R^{53}$ 、 $R^{54}$ 、 $R^{55}$ 、 $R^{56}$ 、 $R^{57}$ 、 $R^{58}$ 、 $R^{59}$ 、 $R^{60}$ 、 $R^{61}$ 、 $R^{62}$ 、 $R^{63}$ 、 $R^{64}$ 、 $R^{65}$ 、 $R^{66}$ 、 $R^{67}$ 、 $R^{68}$ 、 $R^{69}$ 、 $R^{70}$ 及び $R^{71}$ は、それぞれ水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。 $R^2$ と $R^3$ とは、 $R^3$ と $R^4$ とは、 $R^4$ と $R^5$ とは、 $R^5$ と $R^6$ とは、及び、 $R^6$ と $R^7$ とは、互いに結合して環を形成してもよい。

Cは、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、 $-OR^{81}$ 、 $-SR^{82}$ 、 $-CO_2R^{83}$ 、 $-OCOR^{84}$ 、 $-NR^{85}R^{86}$ 、 $-CONR^{87}R^{88}$ 、 $-SO_2R^{89}$ 、 $-SO_2NR^{90}R^{91}$ 、 $-NR^{92}CONR^{93}R^{94}$ 、 $-NR^{95}CO_2R^{96}$ 、 $-COR^{97}$ 、 $-NR^{98}COR^{99}$ 及び $NR^{100}SO_2R^{101}$ の少なくとも1つで置換されていてもよい5員又は6員の含窒素複素環を形成する原子群を表す。該含窒素複素環は、更に別の環と縮合環を形成してもよい。 $R^{81}$ 、 $R^{82}$ 、 $R^{83}$ 、 $R^{84}$ 、 $R^{85}$ 、 $R^{86}$ 、 $R^{87}$ 、 $R^{88}$ 、 $R^{89}$ 、 $R^{90}$ 、 $R^{91}$ 、 $R^{92}$ 、 $R^{93}$ 、 $R^{94}$ 、 $R^{95}$ 、 $R^{96}$ 、 $R^{97}$ 、 $R^{98}$ 、 $R^{99}$ 、 $R^{100}$ 及び $R^{101}$ は、それぞれ水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。

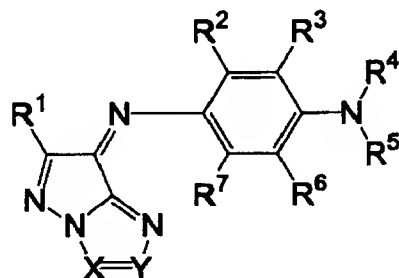
【0012】

<3> 油溶性染料が下記式(II)で表される前記<1>に記載の着色微粒子分散物である。

式(II)

【0013】

## 【化6】



【0014】

式(II)中、 $R^1$ は、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、 $-OR^{11}$ 、 $-SR^{12}$ 、 $-CO_2R^{13}$ 、 $-OCOR^{14}$ 、 $-NR^{15}R^{16}$ 、 $-CONR^{17}R^{18}$ 、 $-SO_2R^{19}$ 、 $-SO_2NR^{20}R^{21}$ 、 $-NR^{22}CONR^{23}R^{24}$ 、 $-NR^{25}CO_2R^{26}$ 、 $-COR^{27}$ 、 $-NR^{28}COR^{29}$ 又は $-NR^{30}SO_2R^{31}$ を表す。 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ 、 $R^{24}$ 、 $R^{25}$ 、 $R^{26}$ 、 $R^{27}$ 、 $R^{28}$ 、 $R^{29}$ 、 $R^{30}$ 及び $R^{31}$ は、それぞれ水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。

$R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^6$ 及び $R^7$ は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、 $-OR^{51}$ 、 $-SR^{52}$ 、 $-CO_2R^{53}$ 、 $-OCOR^{54}$ 、 $-NR^{55}R^{56}$ 、 $-CONR^{57}R^{58}$ 、 $-SO_2R^{59}$ 、 $-SO_2NR^{60}R^{61}$ 、 $-NR^{62}CONR^{63}R^{64}$ 、 $-NR^{65}CO_2R^{66}$ 、 $-COR^{67}$ 、 $-NR^{68}COR^{69}$ 又は $-NR^{70}SO_2R^{71}$ を表す。 $R^{51}$ 、 $R^{52}$ 、 $R^{53}$ 、 $R^{54}$ 、 $R^{55}$ 、 $R^{56}$ 、 $R^{57}$ 、 $R^{58}$ 、 $R^{59}$ 、 $R^{60}$ 、 $R^{61}$ 、 $R^{62}$ 、 $R^{63}$ 、 $R^{64}$ 、 $R^{65}$ 、 $R^{66}$ 、 $R^{67}$ 、 $R^{68}$ 、 $R^{69}$ 、 $R^{70}$ 及び $R^{71}$ は、それぞれ水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。

$R^4$ 及び $R^5$ は、それぞれ水素原子、脂肪族基、芳香族基又は複素環基を表す。

X及びYは、それぞれ $-C(R^8)=$ 又は $-N=$ を表す。 $R^8$ は、水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。X及びYの一方は必ず $-N=$ を表し、X及びYが同時に $-N=$ を表すことはない。

【0015】

<4> 着色微粒子が、油溶性ポリマー中に油溶性染料が分散されてなる前記<1>から<3>のいずれかに記載の着色微粒子分散物である。

<5> 着色微粒子が、油溶性ポリマーと油溶性染料とを含有する有機溶媒に

水を添加すること、及び、水中に該有機溶媒を添加すること、のいずれかにより、該有機溶媒を乳化させ微粒子化させることにより得られる前記<1>から<4>のいずれかに記載の着色微粒子分散物である。

【0016】

<6> 油溶性ポリマーがビニルポリマーである前記<1>から<5>のいずれかに記載の着色微粒子分散物である。

<7> ビニルポリマーの解離性基がカルボキシル基及びスルホン酸基の少なくとも一方である前記<6>に記載の着色微粒子分散物である。

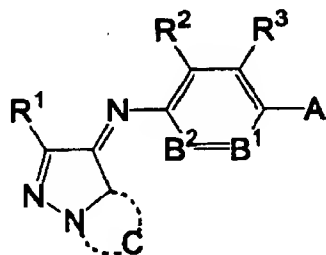
【0017】

<8> 下記式(I)で表される油溶性染料と、カルボキシル基及びスルホン酸基の少なくとも一方を解離性基として有するビニルポリマーとを含む着色微粒子を水系媒体に分散してなることを特徴とする着色微粒子分散物である。

式(I)

【0018】

【化7】



【0019】

式(I)中、 $R^1$ は、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、 $-OR^{11}$ 、 $-SR^{12}$ 、 $-CO_2R^{13}$ 、 $-OCOR^{14}$ 、 $-NR^{15}R^{16}$ 、 $-CONR^{17}R^{18}$ 、 $-SO_2R^{19}$ 、 $-SO_2NR^{20}R^{21}$ 、 $-NR^{22}CONR^{23}R^{24}$ 、 $-NR^{25}CO_2R^{26}$ 、 $-COR^{27}$ 、 $-NR^{28}COR^{29}$ 又は $-NR^{30}SO_2R^{31}$ を表す。 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ 、 $R^{24}$ 、 $R^{25}$ 、 $R^{26}$ 、 $R^{27}$ 、 $R^{28}$ 、 $R^{29}$ 、 $R^{30}$ 及び $R^{31}$ は、それぞれ水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。

Aは、 $-NR^4R^5$ 又はヒドロキシ基を表す。 $R^4$ 及び $R^5$ は、それぞれ水素原子

、脂肪族基、芳香族基又は複素環基を表す。 $B^1$ は、 $=C(R^6)-$ 又は $=N-$ を表す。 $B^2$ は、 $-C(R^7)=$ 又は $-N=$ を表す。 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^6$ 及び $R^7$ は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、 $-OR^{51}$ 、 $-SR^{52}$ 、 $-CO_2R^{53}$ 、 $-OCOR^{54}$ 、 $-NR^{55}R^{56}$ 、 $-CONR^{57}R^{58}$ 、 $-SO_2R^{59}$ 、 $-SO_2NR^{60}R^{61}$ 、 $-NR^{62}CONR^{63}R^{64}$ 、 $-NR^{65}CO_2R^{66}$ 、 $-COR^{67}$ 、 $-NR^{68}COR^{69}$ 又は $NR^{70}SO_2R^{71}$ を表す。 $R^{51}$ 、 $R^{52}$ 、 $R^{53}$ 、 $R^{54}$ 、 $R^{55}$ 、 $R^{56}$ 、 $R^{57}$ 、 $R^{58}$ 、 $R^{59}$ 、 $R^{60}$ 、 $R^{61}$ 、 $R^{62}$ 、 $R^{63}$ 、 $R^{64}$ 、 $R^{65}$ 、 $R^{66}$ 、 $R^{67}$ 、 $R^{68}$ 、 $R^{69}$ 、 $R^{70}$ 及び $R^{71}$ は、それぞれ水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。 $R^2$ と $R^3$ とは、 $R^3$ と $R^4$ とは、 $R^4$ と $R^5$ とは、 $R^5$ と $R^6$ とは、及び、 $R^6$ と $R^7$ とは、互いに結合して環を形成してもよい。

$C$ は、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、 $-OR^{81}$ 、 $-SR^{82}$ 、 $-CO_2R^{83}$ 、 $-OCOR^{84}$ 、 $-NR^{85}R^{86}$ 、 $-CONR^{87}R^{88}$ 、 $-SO_2R^{89}$ 、 $-SO_2NR^{90}R^{91}$ 、 $-NR^{92}CONR^{93}R^{94}$ 、 $-NR^{95}CO_2R^{96}$ 、 $-COR^{97}$ 、 $-NR^{98}COR^{99}$ 及び $NR^{100}SO_2R^{101}$ の少なくとも1つで置換されていてもよい5員又は6員の含窒素複素環を形成する原子群を表す。該含窒素複素環は、更に別の環と縮合環を形成してもよい。 $R^{81}$ 、 $R^{82}$ 、 $R^{83}$ 、 $R^{84}$ 、 $R^{85}$ 、 $R^{86}$ 、 $R^{87}$ 、 $R^{88}$ 、 $R^{89}$ 、 $R^{90}$ 、 $R^{91}$ 、 $R^{92}$ 、 $R^{93}$ 、 $R^{94}$ 、 $R^{95}$ 、 $R^{96}$ 、 $R^{97}$ 、 $R^{98}$ 、 $R^{99}$ 、 $R^{100}$ 及び $R^{101}$ は、それぞれ水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。

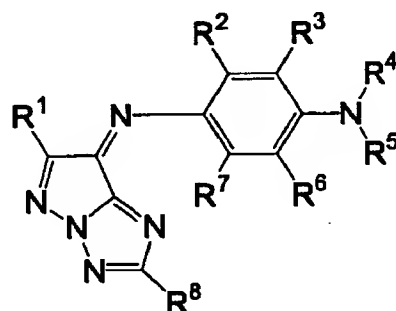
【0020】

<9> 下記式(III)で表される油溶性染料と、油溶性ポリマーとを含む着色微粒子を水系媒体に分散してなることを特徴とする着色微粒子分散物である。  
式(III)

【0021】



## 【化 8】



## 【0 0 2 2】

式 (III) 中、 $R^1$ は、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、 $-OR^{11}$ 、 $-SR^{12}$ 、 $-CO_2R^{13}$ 、 $-OCOR^{14}$ 、 $-NR^{15}R^{16}$ 、 $-CONR^{17}R^{18}$ 、 $-SO_2R^{19}$ 、 $-SO_2NR^{20}R^{21}$ 、 $-NR^{22}CONR^{23}R^{24}$ 、 $-NR^{25}CO_2R^{26}$ 、 $-COR^{27}$ 、 $-NR^{28}COR^{29}$ 又は $-NR^{30}SO_2R^{31}$ を表す。 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ 、 $R^{24}$ 、 $R^{25}$ 、 $R^{26}$ 、 $R^{27}$ 、 $R^{28}$ 、 $R^{29}$ 、 $R^{30}$ 及び $R^{31}$ は、それぞれ水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。

$R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^6$ 及び $R^7$ は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、 $-OR^{51}$ 、 $-SR^{52}$ 、 $-CO_2R^{53}$ 、 $-OCOR^{54}$ 、 $-NR^{55}R^{56}$ 、 $-CONR^{57}R^{58}$ 、 $-SO_2R^{59}$ 、 $-SO_2NR^{60}R^{61}$ 、 $-NR^{62}CONR^{63}R^{64}$ 、 $-NR^{65}CO_2R^{66}$ 、 $-COR^{67}$ 、 $-NR^{68}COR^{69}$ 又は $-NR^{70}SO_2R^{71}$ を表す。 $R^{51}$ 、 $R^{52}$ 、 $R^{53}$ 、 $R^{54}$ 、 $R^{55}$ 、 $R^{56}$ 、 $R^{57}$ 、 $R^{58}$ 、 $R^{59}$ 、 $R^{60}$ 、 $R^{61}$ 、 $R^{62}$ 、 $R^{63}$ 、 $R^{64}$ 、 $R^{65}$ 、 $R^{66}$ 、 $R^{67}$ 、 $R^{68}$ 、 $R^{69}$ 、 $R^{70}$ 及び $R^{71}$ は、それぞれ水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。

$R^4$ 及び $R^5$ は、それぞれ水素原子、脂肪族基、芳香族基又は複素環基を表す。

$R^8$ は、水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。

## 【0 0 2 3】

< 1 0 > 前記< 1 >から< 9 >のいずれかに記載の着色微粒子分散物を含有してなることを特徴とするインクジェット用インクである。

## 【0 0 2 4】

< 1 1 > 前記< 1 0 >に記載のインクジェット用インクを用いて記録を行う

ことを特徴とするインクジェット記録方法である。

【0025】

本発明においては、更に以下の手段も好適に挙げられる。

<12> Xが $-N=$ を表し、かつYが $-C(R^8)=$ を表す前記<3>に記載の着色微粒子分散物である。

<13> ビニルポリマーの解離性基の含量が $0.1 \sim 3.0 \text{ mmol/g}$ である前記<6>から<8>のいずれかに記載の着色微粒子分散物である。

<14> ビニルポリマーの解離性基がカルボキシル基である前記<6>、<7>又は<13>に記載の着色微粒子分散物である。

<15> ビニルポリマーの解離性基がカルボキシル基及びスルホン酸基の少なくとも一方である前記<9>に記載の着色微粒子分散物である。

<16> ビニルポリマーの解離性基がカルボキシル基である前記<9>に記載の着色微粒子分散物である。

<17> ビニルポリマーの解離性基の含量が $0.1 \sim 3.0 \text{ mmol/g}$ である前記<9>、<15>又は<17>に記載の着色微粒子分散物である。

【0026】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の着色微粒子分散物、インクジェット用インク及びインクジェット記録方法について説明する。

【0027】

(着色微粒子分散物)

本発明の着色粒子分散物は、その最大吸収波長( $\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$ )が、波長 $510 \sim 560 \text{ nm}$ の範囲内にあることが必要であり、 $520 \sim 550 \text{ nm}$ の範囲内にあることが好ましく、 $530 \sim 550 \text{ nm}$ の範囲内にあることがより好ましい。

前記最大吸収波長( $\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$ )が前記数値範囲内にあると色再現性に優れ、前記好ましい数値範囲内、前記より好ましい数値範囲内にあると色再現性に顕著に優れる点で有利である。

【0028】

本発明の着色微粒子分散物は、前記最大吸収波長 ( $\lambda_{\max}$  (nm)) における吸光度を 1 としたとき、波長 ( $\lambda_{\max} + 75$  (nm)) における吸光度が 0.2 以下であることが必要であり、0.15 ~ 0.30 が好ましく、0.10 ~ 0.20 がより好ましく、かつ、波長 ( $\lambda_{\max} - 75$  (nm)) における吸光度が 0.4 以下であることが必要であり、0.15 ~ 0.30 が好ましく、0.10 ~ 0.20 がより好ましい。

前記波長 ( $\lambda_{\max} + 75$  (nm)) における吸光度及び波長 ( $\lambda_{\max} - 75$  (nm)) における吸光度が前記数値範囲内にあると色再現性に優れ、前記好ましい数値範囲内、前記より好ましい数値範囲内にあると色再現性に顕著に優れる点で有利である。

【0029】

前記本発明の着色微粒子分散物は、油溶性染料と油溶性ポリマーとを含む着色微粒子を水系媒体に分散してなる。

【0030】

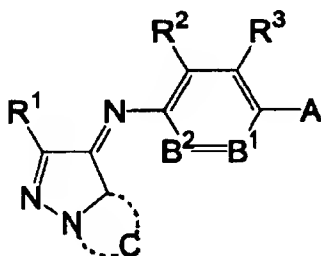
—油溶性染料—

前記油溶性染料としては、例えば、下記式 (I) で表される化合物が挙げられる。

式 (I)

【0031】

【化 9】



【0032】

式 (I) 中、 $R^1$  は、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、 $-OR^{11}$ 、 $-SR^{12}$ 、 $-CO_2R^{13}$ 、 $-OCOR^{14}$ 、 $-NR^{15}R^{16}$ 、 $-CONR^{17}R^{18}$ 、 $-SO_2R^{19}$ 、 $-SO_2NR^{20}R^{21}$ 、 $-NR^{22}CONR^{23}R^{24}$ 、 $-NR^{25}$

$\text{CO}_2\text{R}^{26}$ 、 $-\text{COR}^{27}$ 、 $-\text{NR}^{28}\text{COR}^{29}$ 又は $-\text{NR}^{30}\text{SO}_2\text{R}^{31}$ を表す。

$\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$ 、 $\text{R}^{13}$ 、 $\text{R}^{14}$ 、 $\text{R}^{15}$ 、 $\text{R}^{16}$ 、 $\text{R}^{17}$ 、 $\text{R}^{18}$ 、 $\text{R}^{19}$ 、 $\text{R}^{20}$ 、 $\text{R}^{21}$ 、 $\text{R}^{22}$ 、 $\text{R}^{23}$ 、 $\text{R}^{24}$ 、 $\text{R}^{25}$ 、 $\text{R}^{26}$ 、 $\text{R}^{27}$ 、 $\text{R}^{28}$ 、 $\text{R}^{29}$ 、 $\text{R}^{30}$ 及び $\text{R}^{31}$ は、それぞれ水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。

【0033】

これらの中でも、 $\text{R}^1$ は、水素原子、脂肪族基、芳香族基、 $-\text{OR}^{11}$ 、 $-\text{SR}^{12}$ 、 $-\text{NR}^{15}\text{R}^{16}$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}^{19}$ 、 $-\text{NR}^{22}\text{CONR}^{23}\text{R}^{24}$ 、 $-\text{NR}^{25}\text{CO}_2\text{R}^{26}$ 、 $-\text{NR}^{28}\text{COR}^{29}$ 又は $-\text{NR}^{30}\text{SO}_2\text{R}^{31}$ であることが好ましく、水素原子、脂肪族基、芳香族基、 $-\text{OR}^{11}$ 又は $\text{NR}^{15}\text{R}^{16}$ であることがより好ましく、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アルコキシ基、置換アルコキシ基、フェノキシ基、置換フェノキシ基、ジアルキルアミノ基、又は置換ジアルキルアミノ基であることが更に好ましく、水素原子、炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数1～10の置換アルキル基、炭素原子数6～10のアリール基又は炭素原子数6～10の置換アリール基であることが特に好ましく、水素原子、炭素原子数1～6のアルキル基又は炭素原子数1～6の置換アルキル基であることが最も好ましい。

【0034】

前記脂肪族基は、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、アラルキル基及び置換アラルキル基を意味する。

【0035】

前記アルキル基は、直鎖状であってもよいし、分岐状であってもよく、また環を形成していてもよい。前記アルキル基の炭素原子数としては、1～20が好ましく、1～18がより好ましい。

前記置換アルキル基のアルキル部分は、前記アルキル基と同様である。

【0036】

前記アルケニル基は、直鎖状であってもよいし、分岐状であってもよく、また環を形成していてもよい。前記アルケニル基の炭素原子数としては、2～20が好ましく、2～18がより好ましい。

前記置換アルケニル基のアルケニル部分は、前記アルケニル基と同様である。

## 【0037】

前記アルキニル基は、直鎖状であってもよいし、分岐状であってもよく、また環を形成していてもよい。前記アルキニル基の炭素原子数としては、2～20が好ましく、2～18がより好ましい。

前記置換アルキニル基のアルキニル部分は、前記アルキニル基と同様である

## 【0038】

前記アラルキル基及び前記置換アラルキル基のアルキル部分としては、前記アルキル基と同様である。

前記アラルキル基及び前記置換アラルキル基のアリール部分としては、フェニル又はナフチルが好ましく、フェニルが特に好ましい。

## 【0039】

前記置換アルキル基、前記置換アルケニル基、前記置換アルキニル基及び前記置換アラルキル基のアルキル部分の置換基としては、例えば、ハロゲン原子、シアノ、ニトロ、複素環基、 $-OR^{111}$ 、 $-SR^{112}$ 、 $-CO_2R^{113}$ 、 $-NR^{114}R^{115}$ 、 $-CONR^{116}R^{117}$ 、 $-SO_2R^{118}$ 及び $SO_2NR^{119}R^{120}$ などが挙げられる。 $R^{111}$ 、 $R^{112}$ 、 $R^{113}$ 、 $R^{114}$ 、 $R^{115}$ 、 $R^{116}$ 、 $R^{117}$ 、 $R^{118}$ 、 $R^{119}$ 及び $R^{120}$ は、それぞれ水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。

前記置換アラルキル基のアリール部分の置換基としては、例えば、ハロゲン原子、シアノ、ニトロ、脂肪族基、複素環基、 $-OR^{121}$ 、 $-SR^{122}$ 、 $-CO_2R^{123}$ 、 $-NR^{124}R^{125}$ 、 $-CONR^{126}R^{127}$ 、 $-SO_2R^{128}$ 及び $SO_2NR^{129}R^{130}$ などが挙げられる。 $R^{121}$ 、 $R^{122}$ 、 $R^{123}$ 、 $R^{124}$ 、 $R^{125}$ 、 $R^{126}$ 、 $R^{127}$ 、 $R^{128}$ 、 $R^{129}$ 及び $R^{130}$ は、それぞれ水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。

## 【0040】

前記芳香族基は、アリール基及び置換アリール基を意味する。前記アリール基としては、フェニル又はナフチルが好ましく、フェニルが特に好ましい。前記置換アリール基のアリール部分は、前記アリール基と同様である。

## 【0041】

前記複素環基は、5員又は6員の飽和若しくは不飽和の複素環を含むことが好

ましく、これらの複素環には、更に脂肪族環、芳香族環又は他の複素環が縮合していてもよい。

前記複素環におけるヘテロ原子の例としては、B、N、O、S、Se及びTeが挙げられる。該ヘテロ原子の中でも、N、O及びSが好ましい。

前記複素環の中でも、炭素原子が遊離の原子価（一価）を有する（複素環基は炭素原子において結合する）ことが好ましい。

#### 【0042】

前記飽和の複素環の例としては、ピロリジン環、モルホリン環、2-ボラー1, 3-ジオキサラン環及び1, 3-チアゾリジン環が挙げられる。

前記不飽和の複素環の例としては、イミダゾール環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾトリアゾール環、ベンゾセレナゾール環、ピリジン環、ピリミジン環及びキノリン環が挙げられる。

#### 【0043】

前記複素環基は、置換基を有していてもよく、該置換基の例としては、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、脂肪族基、芳香族基、複素環基、 $-OR^{131}$ 、 $-SR^{132}$ 、 $-CO_2R^{133}$ 、 $-NR^{134}R^{135}$ 、 $-CONR^{136}R^{137}$ 、 $-SO_2R^{138}$ 及び $SO_2NR^{139}R^{140}$ が挙げられる。 $R^{131}$ 、 $R^{132}$ 、 $R^{133}$ 、 $R^{134}$ 、 $R^{135}$ 、 $R^{136}$ 、 $R^{137}$ 、 $R^{138}$ 、 $R^{139}$ 及び $R^{140}$ は、それぞれ水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。

#### 【0044】

式(I)中、Aは、 $-NR^4R^5$ 又はヒドロキシ基を表し、 $-NR^4R^5$ であることが好ましい。

#### 【0045】

式(I)中、 $R^4$ 及び $R^5$ は、それぞれ水素原子、脂肪族基、芳香族基又は複素環基を表し、水素原子又は脂肪族基であることが好ましく、水素原子、アルキル基又は置換アルキル基であることがより好ましく、水素原子、炭素原子数が1～18のアルキル基又は炭素原子数が1～18の置換アルキル基であることが特に好ましい。

#### 【0046】

式 (I) 中、 $B^1$  は、 $=C(R^6)-$  又は  $=N-$  を表す。 $B^2$  は、 $-C(R^7)=$  又は  $-N=$  を表す。これらの中でも、 $B^1$  及び  $B^2$  が同時に  $-N=$  とならない場合が好ましく、 $B^1$  が  $=C(R^6)-$  を表し、 $B^2$  が  $-C(R^7)=$  を表す場合がより好ましい。

【0047】

$R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^6$  及び  $R^7$  は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、 $-OR^{51}$ 、 $-SR^{52}$ 、 $-CO_2R^{53}$ 、 $-OCOR^{54}$ 、 $-NR^{55}R^{56}$ 、 $-CONR^{57}R^{58}$ 、 $-SO_2R^{59}$ 、 $-SO_2NR^{60}R^{61}$ 、 $-NR^{62}CONR^{63}R^{64}$ 、 $-NR^{65}CO_2R^{66}$ 、 $-COR^{67}$ 、 $-NR^{68}COR^{69}$  又は  $-NR^{70}SO_2R^{71}$  を表す。 $R^{51}$ 、 $R^{52}$ 、 $R^{53}$ 、 $R^{54}$ 、 $R^{55}$ 、 $R^{56}$ 、 $R^{57}$ 、 $R^{58}$ 、 $R^{59}$ 、 $R^{60}$ 、 $R^{61}$ 、 $R^{62}$ 、 $R^{63}$ 、 $R^{64}$ 、 $R^{65}$ 、 $R^{66}$ 、 $R^{67}$ 、 $R^{68}$ 、 $R^{69}$ 、 $R^{70}$  及び  $R^{71}$  は、それぞれ水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。

【0048】

これらの中でも、 $R^2$  及び  $R^7$  は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、 $-OR^{51}$ 、 $-NR^{62}CONR^{63}R^{64}$ 、 $-NR^{65}CO_2R^{66}$ 、 $-NR^{68}COR^{69}$  又は  $-NR^{70}SO_2R^{71}$  であることが好ましく、水素原子、フッ素原子、塩素原子、アルキル基、置換アルキル基、 $-NR^{62}CONR^{63}R^{64}$  又は  $-NR^{68}COR^{69}$  であることがより好ましく、水素原子、塩素原子、炭素原子数 1～10 のアルキル基又は炭素原子数 1～10 の置換アルキル基であることが更に好ましく、水素原子、炭素原子数 1～4 のアルキル基、炭素原子数 1～4 の置換アルキル基であることが最も好ましい。

また、 $R^3$  及び  $R^6$  は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子又は脂肪族基であることが好ましく、水素原子、フッ素原子、塩素原子、アルキル基又は置換アルキル基であることがより好ましく、水素原子、塩素原子、炭素原子数 1～10 のアルキル基、炭素原子数 1～10 の置換アルキル基であることが更に好ましく、水素原子、炭素原子数 1～4 のアルキル基、炭素原子数 1～4 の置換アルキル基であることが最も好ましい。

【0049】

$R^2$  と  $R^3$  とは、 $R^3$  と  $R^4$  とは、 $R^4$  と  $R^5$  とは、 $R^5$  と  $R^6$  とは、及び、 $R^6$  と  $R^7$

とは、互いに結合して環を形成してもよい。

$R^2$ と $R^3$ とが、又は、 $R^6$ と $R^7$ とが、互いに結合して形成する環としては、5員環又は6員環であることが好ましく、該環は、芳香族環（例、ベンゼン環）又は不飽和複素環（例、ピリジン環、イミダゾール環、チアゾール環、ピリミジン環、ピロール環、フラン環）であることが好ましい。

$R^3$ と $R^4$ とが、又は、 $R^5$ と $R^6$ とが、互いに結合して形成する環としては、5員環又は6員環であることが好ましく、該環には、テトラヒドロキノリン環及びジヒドロインドール環が含まれる。

$R^4$ と $R^5$ とが互いに結合して形成する環としては、5員環又は6員環であることが好ましく、該環には、ピロリジン環、ピペリジン環及びモルホリン環が含まれる。

【0050】

式（I）中、Cは、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、 $-OR^{81}$ 、 $-SR^{82}$ 、 $-CO_2R^{83}$ 、 $-OCOR^{84}$ 、 $-NR^{85}R^{86}$ 、 $-CONR^{87}R^{88}$ 、 $-SO_2R^{89}$ 、 $-SO_2NR^{90}R^{91}$ 、 $-NR^{92}CONR^{93}R^{94}$ 、 $-NR^{95}CO_2R^{96}$ 、 $-COR^{97}$ 、 $-NR^{98}COR^{99}$ 及び $NR^{100}SO_2R^{101}$ の少なくとも1つで置換されていてもよい5員又は6員の含窒素複素環を形成する原子群を表す。該含窒素複素環は、更に別の環と縮合環を形成してもよい。 $R^{81}$ 、 $R^{82}$ 、 $R^{83}$ 、 $R^{84}$ 、 $R^{85}$ 、 $R^{86}$ 、 $R^{87}$ 、 $R^{88}$ 、 $R^{89}$ 、 $R^{90}$ 、 $R^{91}$ 、 $R^{92}$ 、 $R^{93}$ 、 $R^{94}$ 、 $R^{95}$ 、 $R^{96}$ 、 $R^{97}$ 、 $R^{98}$ 、 $R^{99}$ 、 $R^{100}$ 及び $R^{101}$ は、それぞれ水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。

これらの中でも、Cは、5員の含窒素複素環を形成するのが好ましく、該5員の含窒素複素環には、イミダゾール環、トリアゾール環、テトラゾール環が含まれる。

【0051】

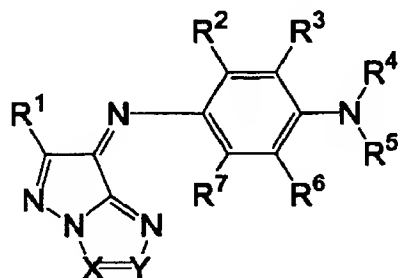
本発明においては、前記式（I）で表される化合物の中でも、下記式（II）で表される化合物が特に好ましい。

式（II）

【0052】



【化 10】



【0053】

式 (II) 中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>及びR<sup>7</sup>は、前記式 (I) におけるのと同義である。

X及びYは、それぞれ-C(R<sup>8</sup>)=又は-N=を表す。X及びYの一方は必ず-N=を表し、X及びYが同時に-N=を表すことはない。

R<sup>8</sup>は、水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表し、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基又は置換アリール基であることが好ましく、水素原子、炭素数1～150の置換アルキル基、炭素数1～150の置換アリール基であることがより好ましく、炭素数1～100の置換アルキル基、炭素数1～100の置換アリール基であることが更に好ましい。R<sup>8</sup>は、XとYとが同時に-C(R<sup>8</sup>)=を表すときは、互いに結合して環を形成してもよく、該環としては6員環であることが好ましく、芳香族環（例えばベンゼン環）がより好ましい。

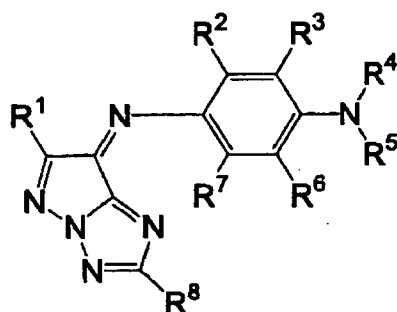
【0054】

本発明においては、前記式 (II) で表される化合物の中でも、Xが-N=を表し、かつYが-C(R<sup>8</sup>)=を表す場合、即ち、下記式 (III) で表される化合物が特に好ましい。

式 (III)

【0055】

【化 1 1】



【0 0 5 6】

式 (III) 中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  及び  $R^8$  は、前記式 (II) におけるのと同義である。

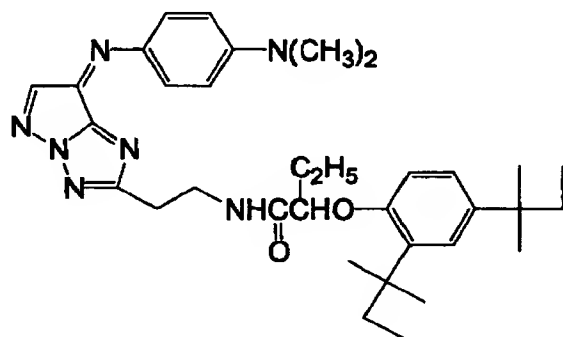
【0 0 5 7】

以下、前記式 (I) で表される化合物 (アゾメチン色素) の具体例 (I-1) ~ I-78) を列挙する。

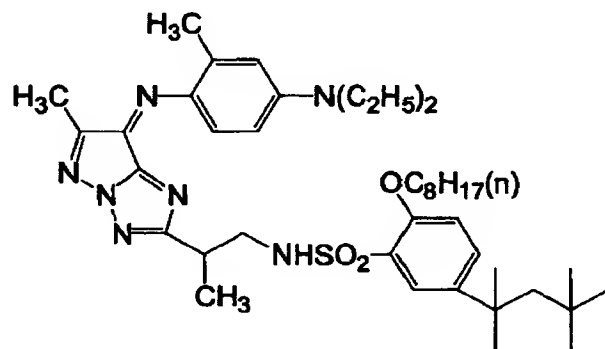
【0 0 5 8】

【化 12】

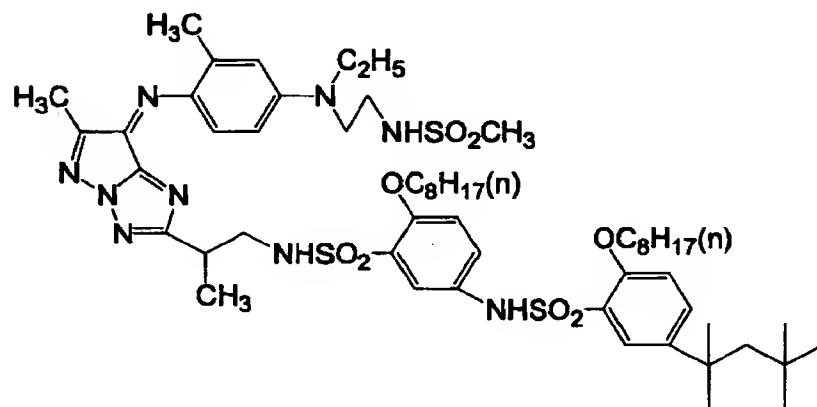
I-1)



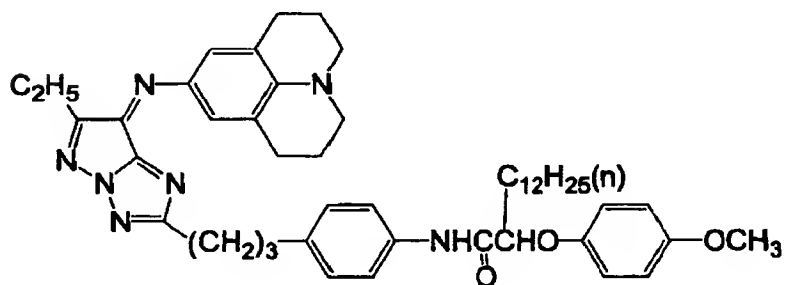
I-2)



I-3)

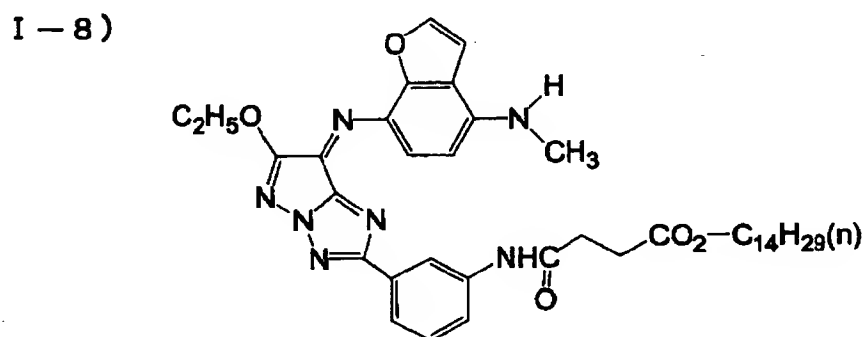
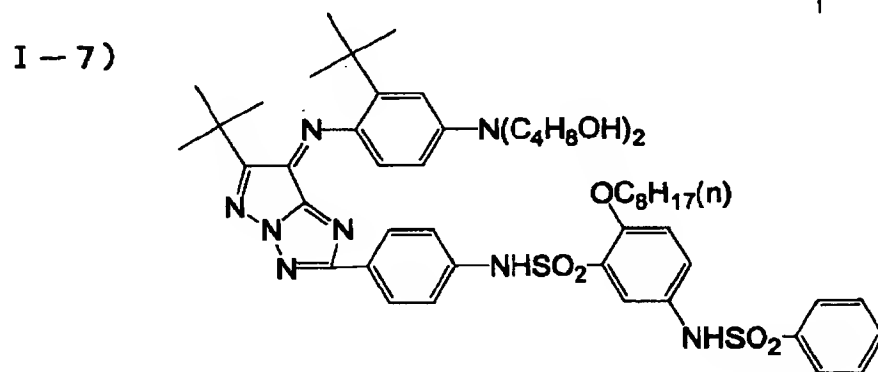
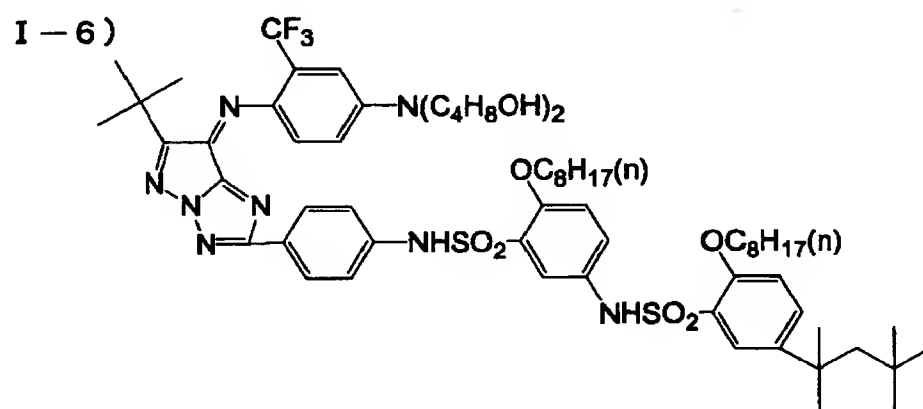
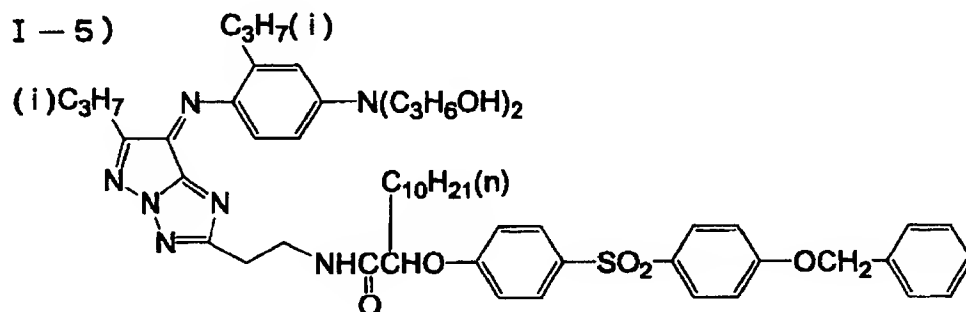


I-4)



【0059】

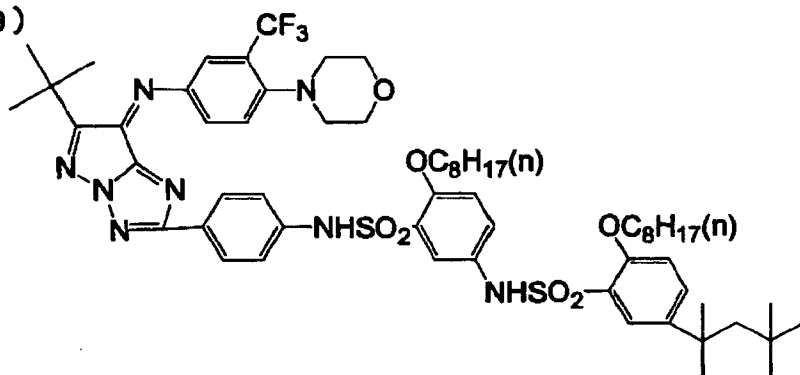
【化 13】



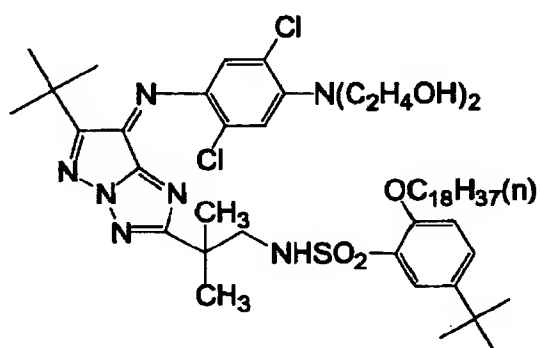
【0060】

【化 14】

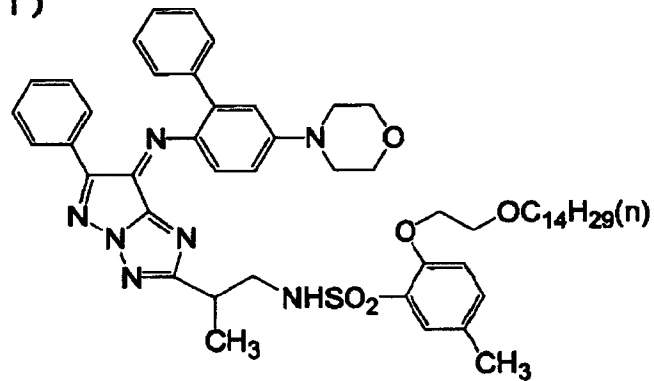
I-9)



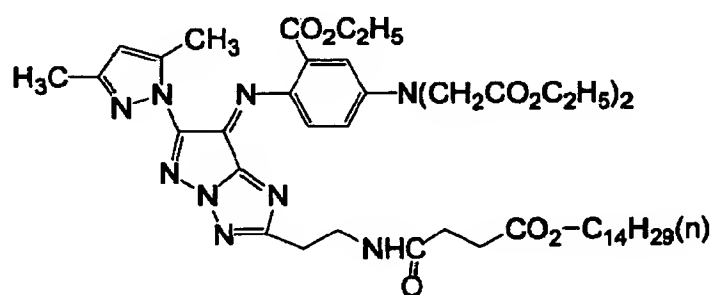
I-10)



I-11)



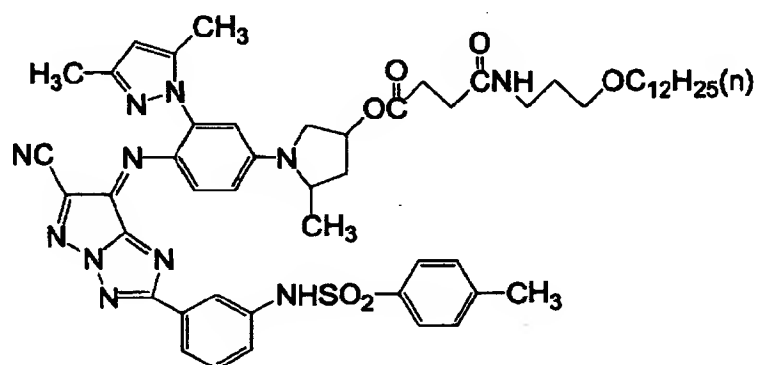
I-12)



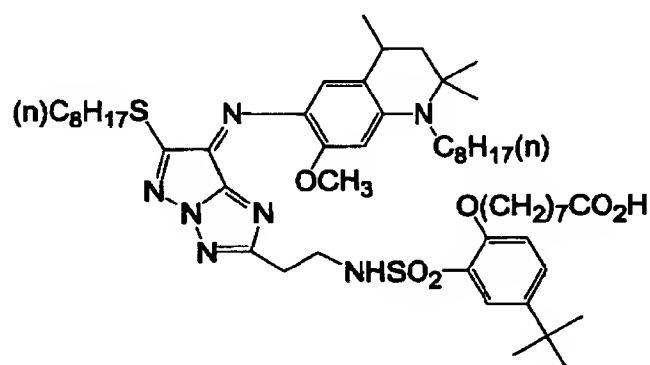
【0061】

【化 15】

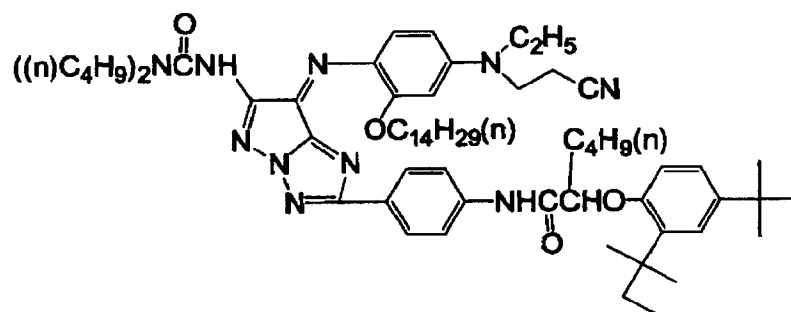
I-13)



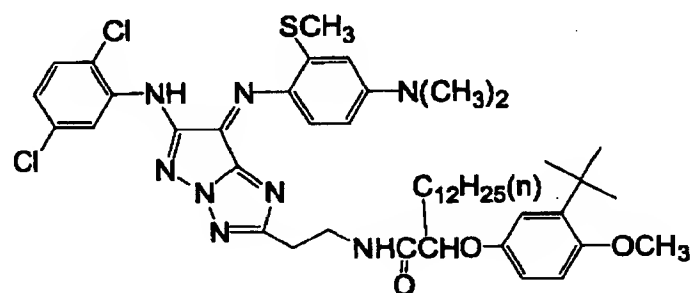
I-14)



I-15)

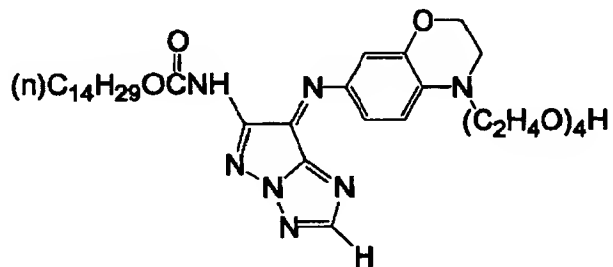


I-16)

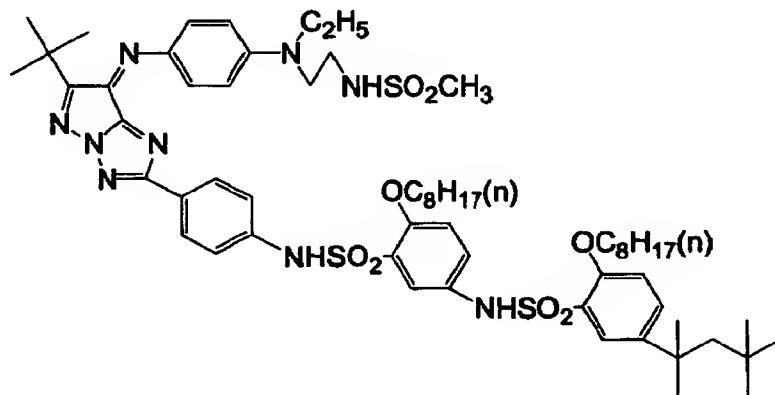


【0062】

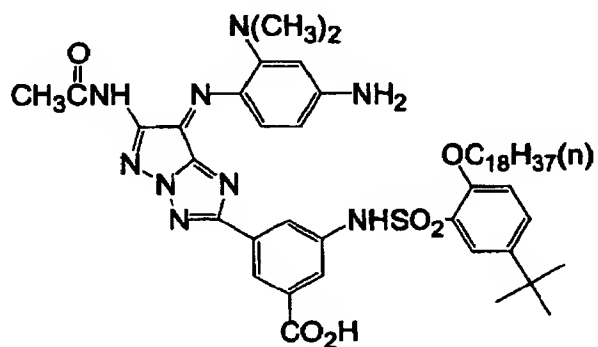
I-17)



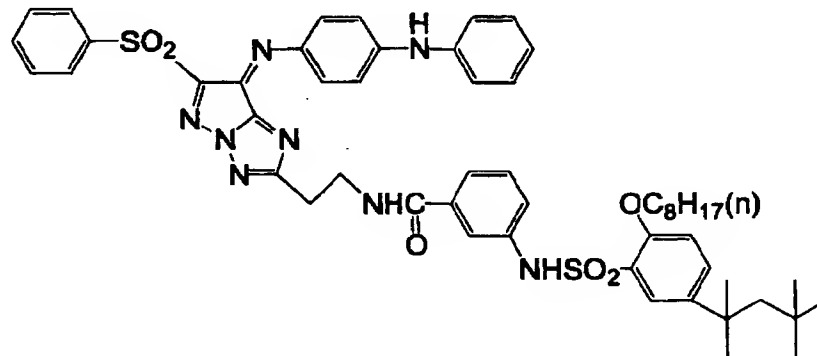
I - 18)



I - 19)



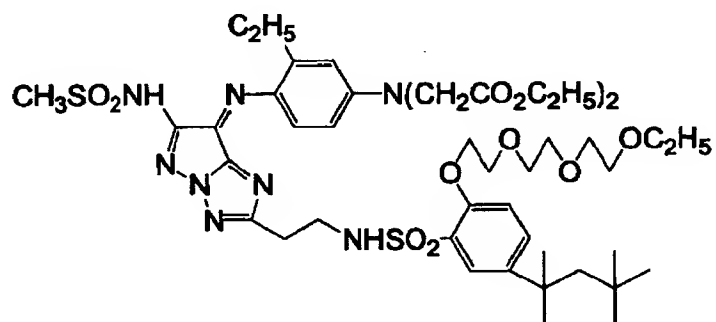
1-20)



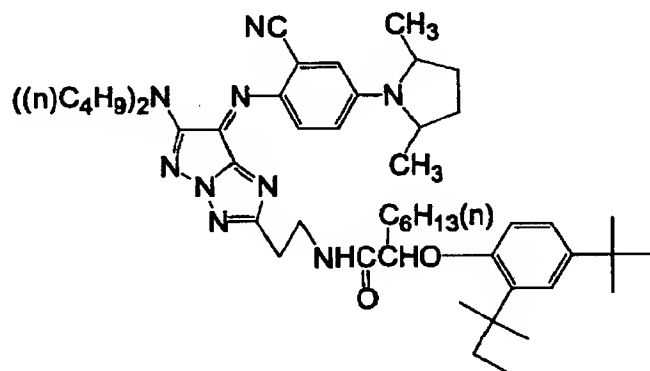
【 0 0 6 3 】

【化 17】

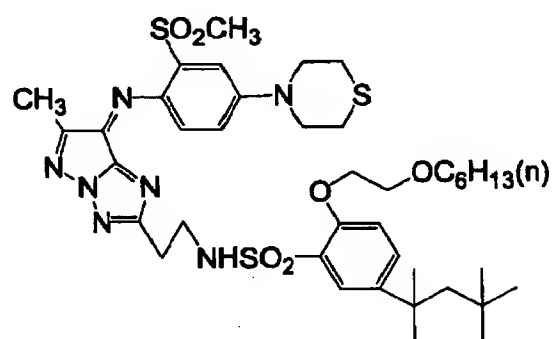
I-21)



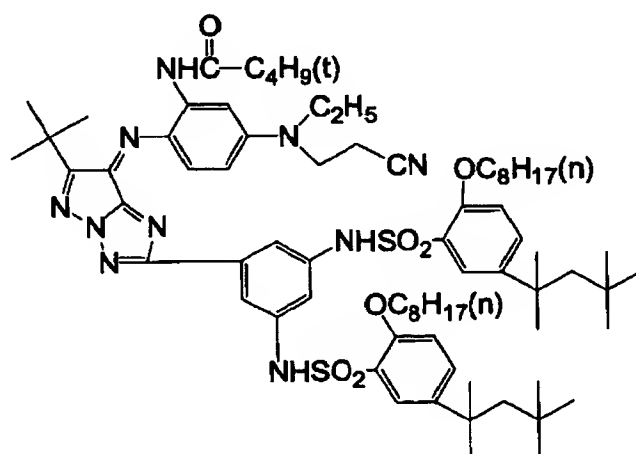
I-22)



I-23)



I-24)

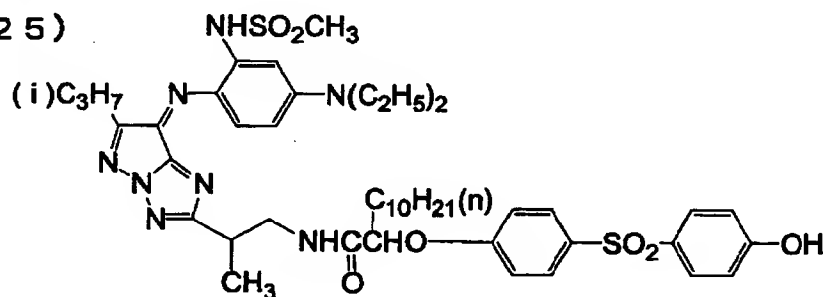


【0064】

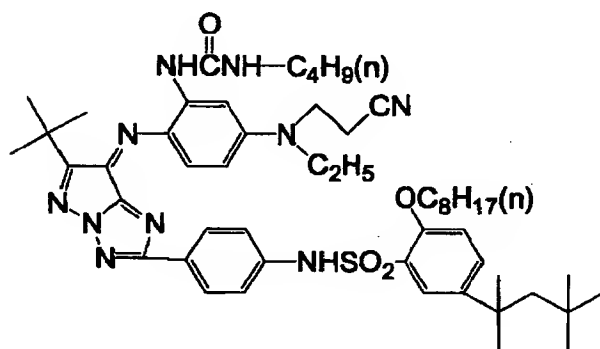


【化 18】

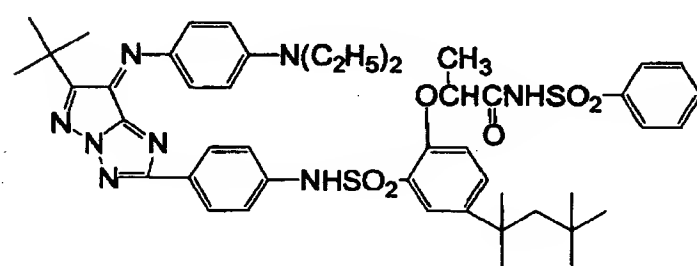
I-25)



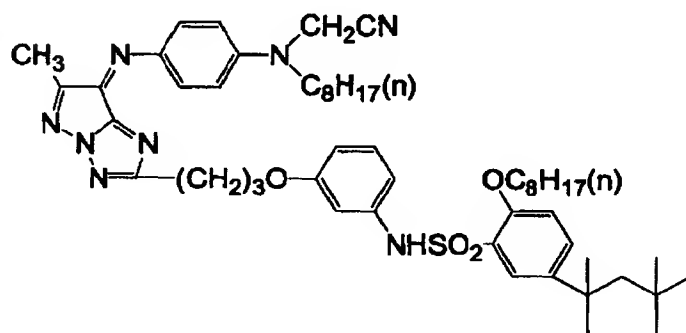
I-26)



I-27)



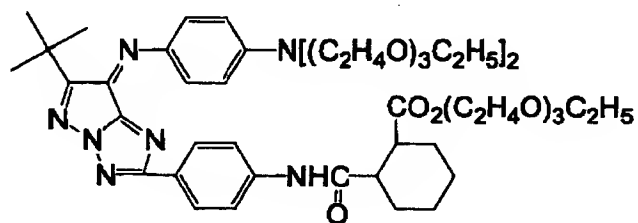
I-28)



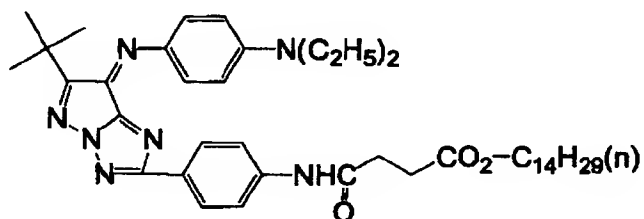
【0065】

【化 19】

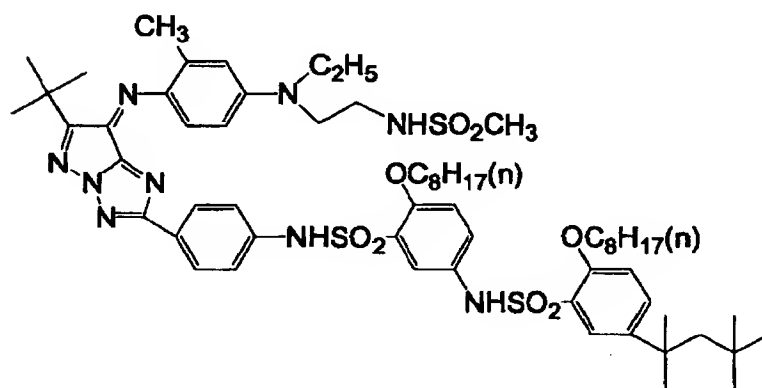
I-29)



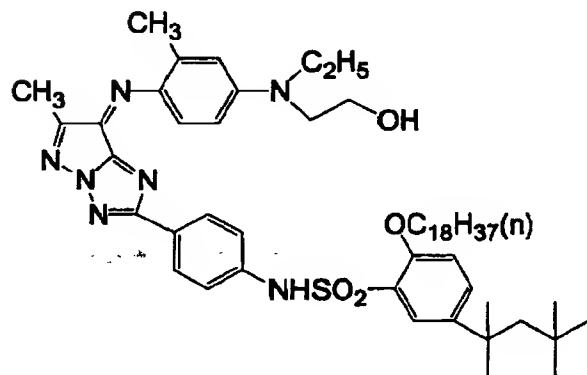
I-30)



I-31)



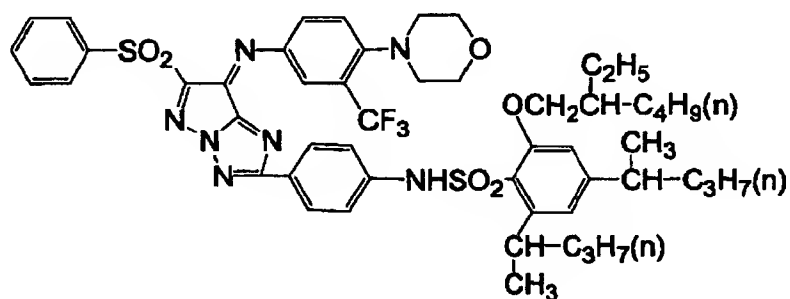
I-32)



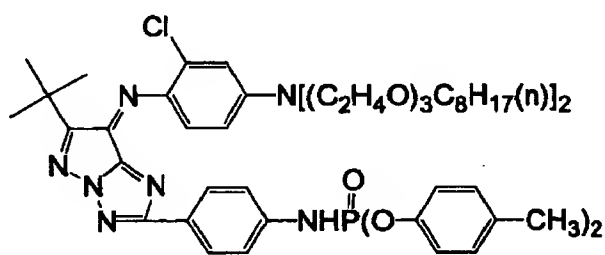
【0066】

【化 2 0】

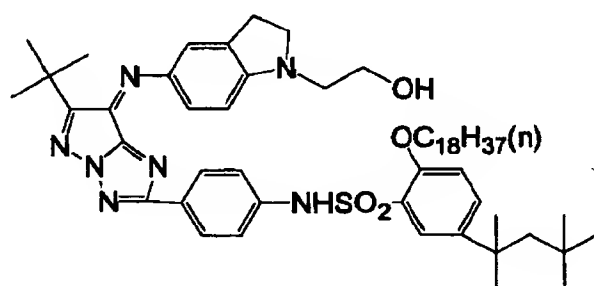
I - 3 3)



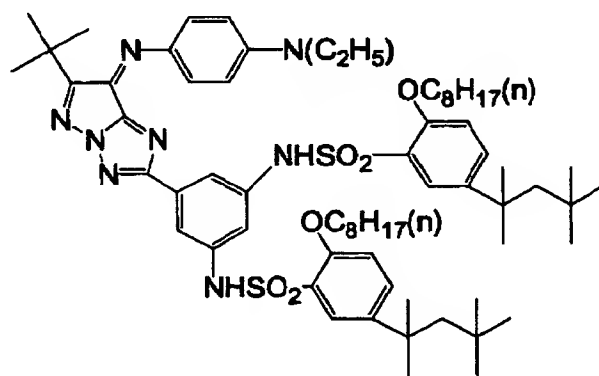
I - 3 4)



I - 3 5)



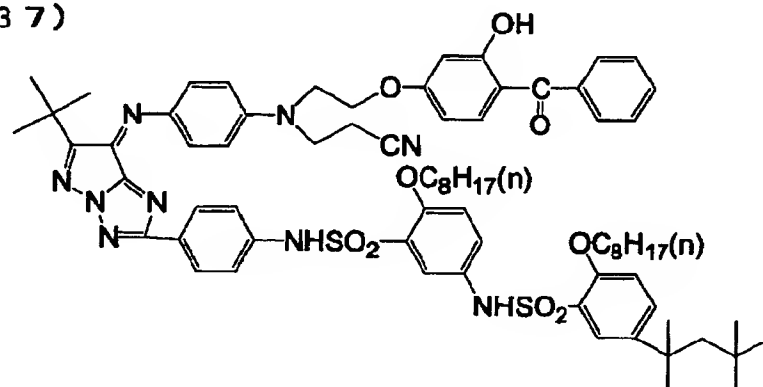
I - 3 6)



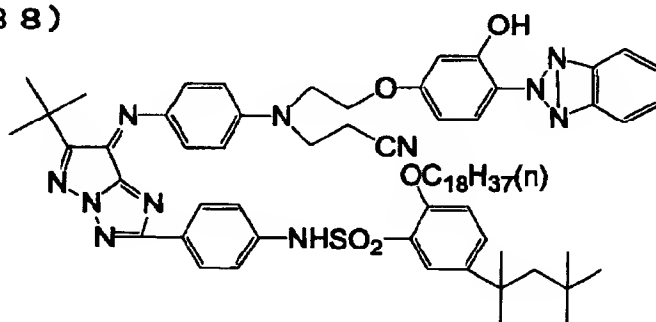
【0 0 6 7】

【化 21】

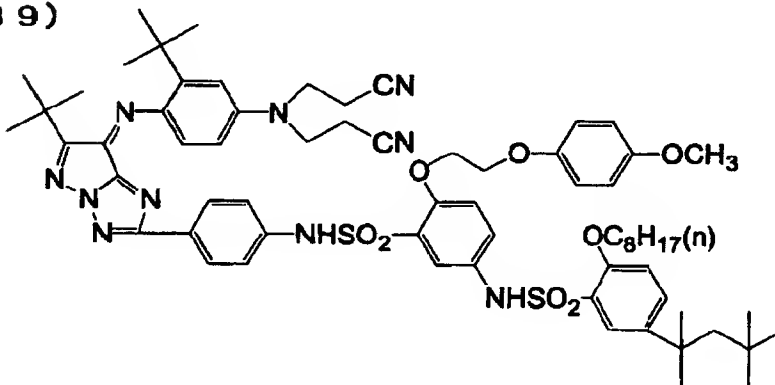
I-37)



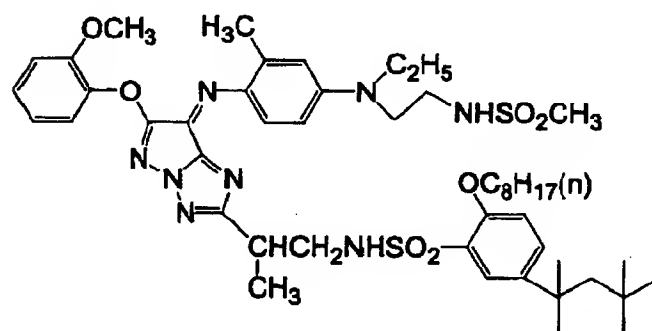
I-38)



I-39)



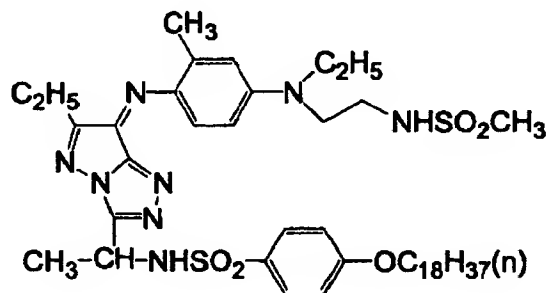
I-40)



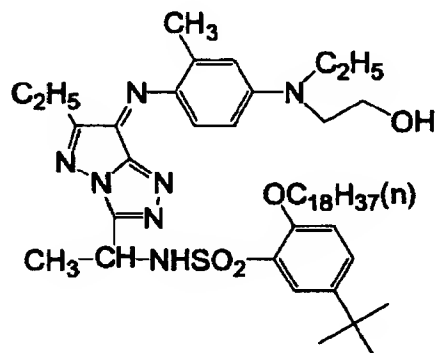
【0068】

【化 22】

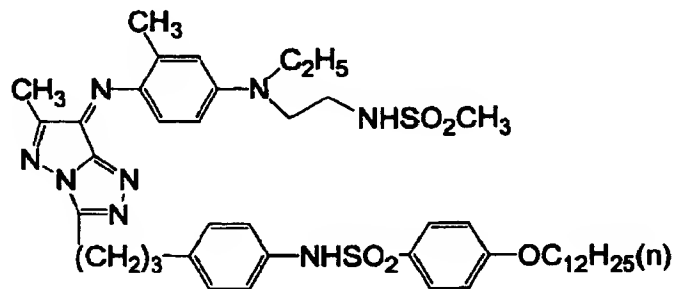
I-41)



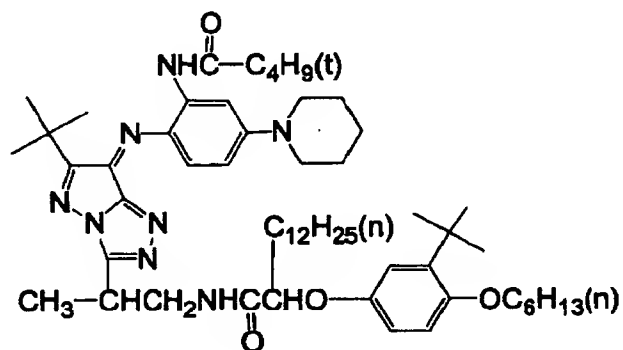
I-42)



I-43)



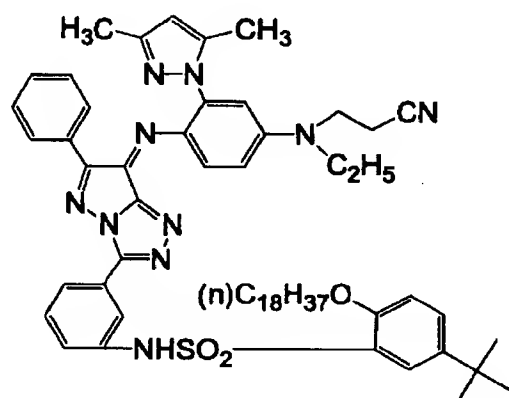
I-44)



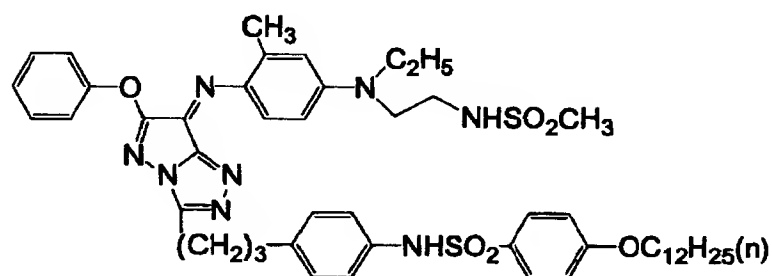
【0069】

【化 23】

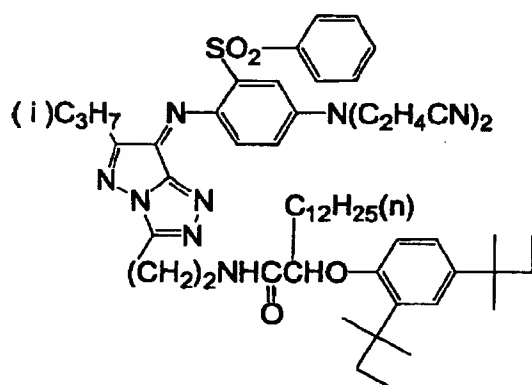
I-45)



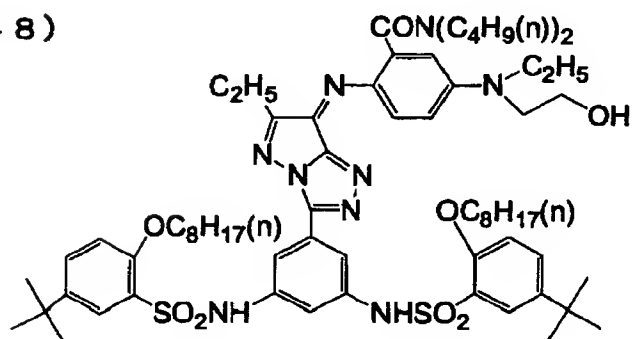
I-46)



I-47)



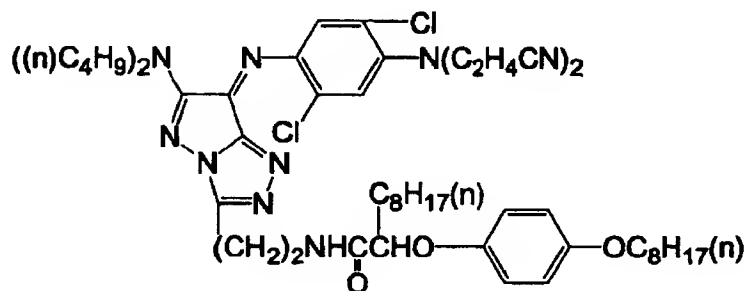
I-48)



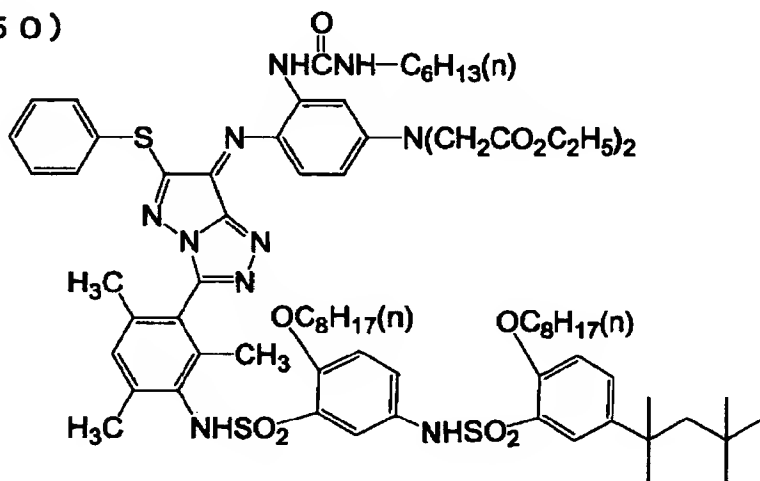
【0070】

【化 24】

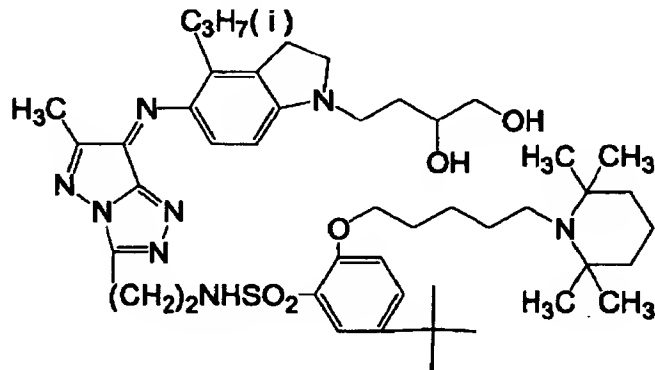
I-49)



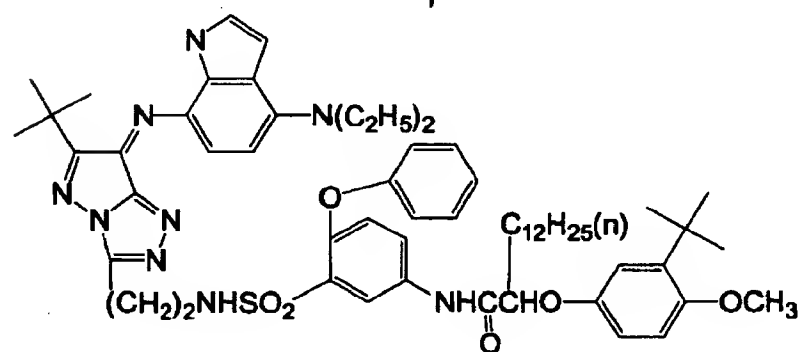
I-50)



I-51)



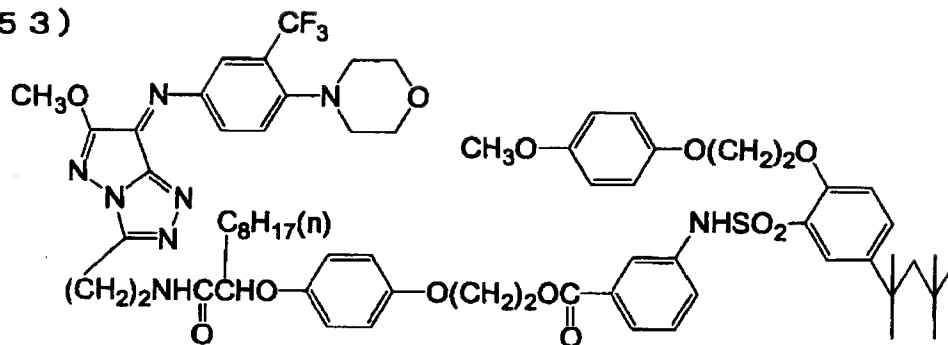
I-52)



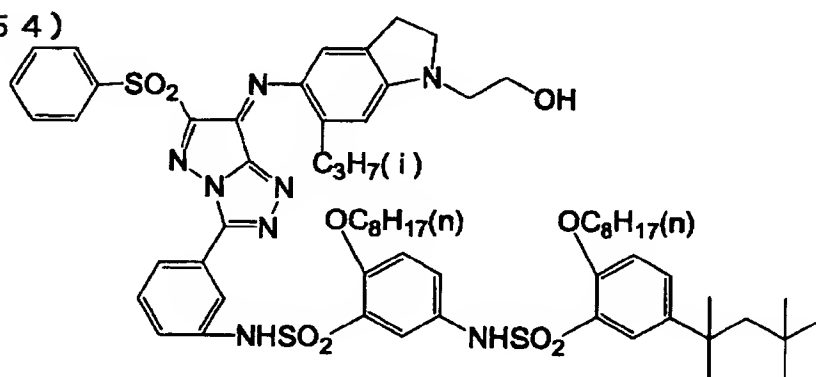
【0071】

【化 25】

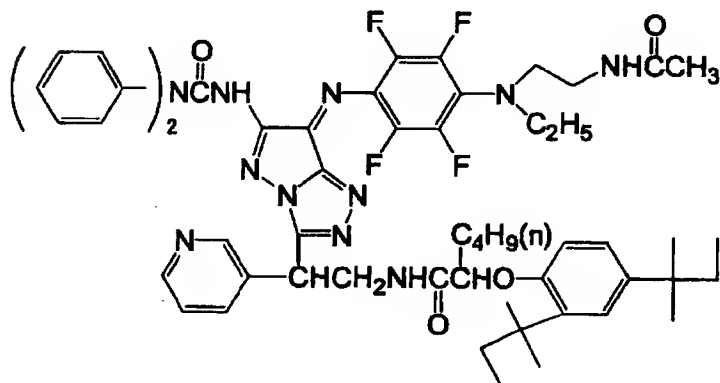
I-53)



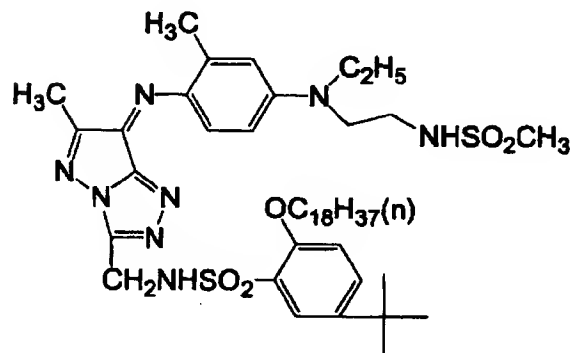
I-54)



I-55)



I-56)

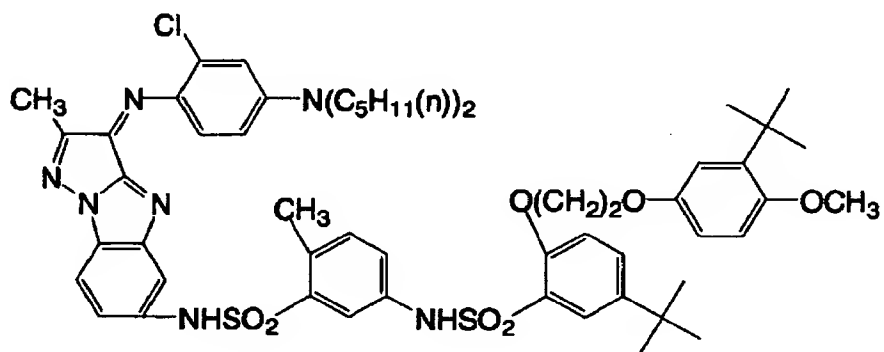


【0072】

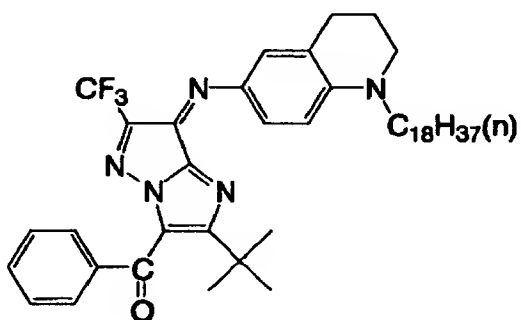


【化 26】

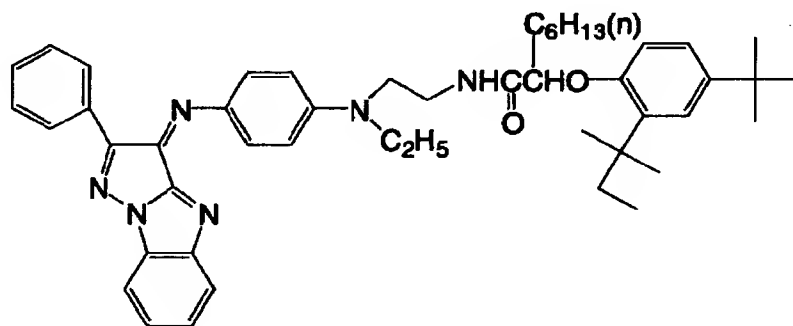
1-57)



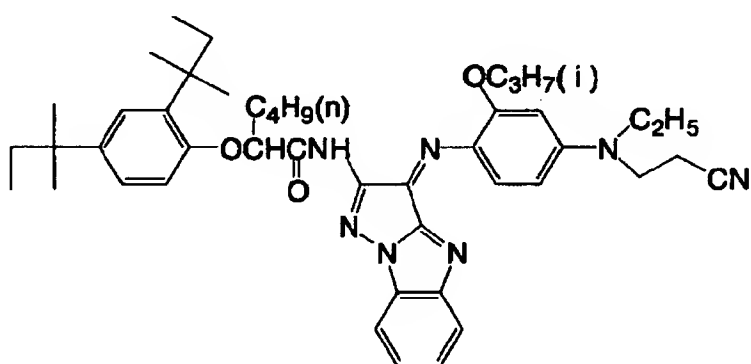
1-58)



1-59)



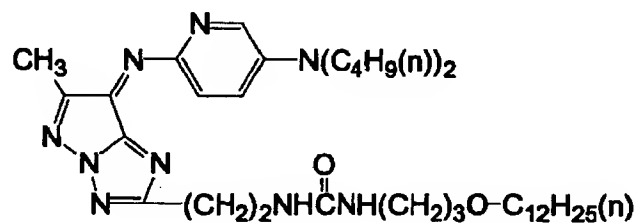
1-60)



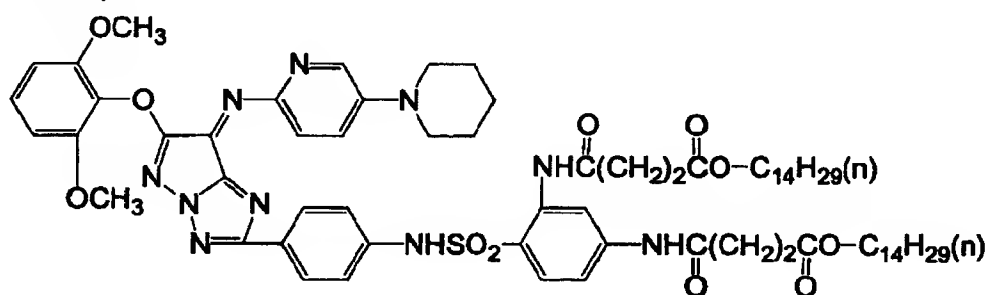
【0073】

【化 27】

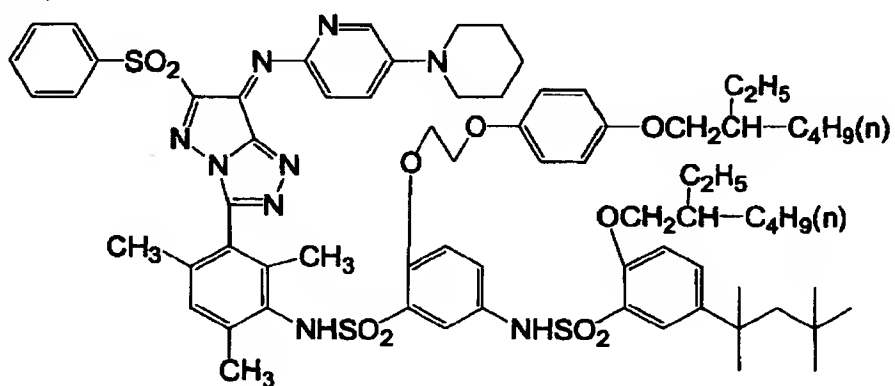
I-61)



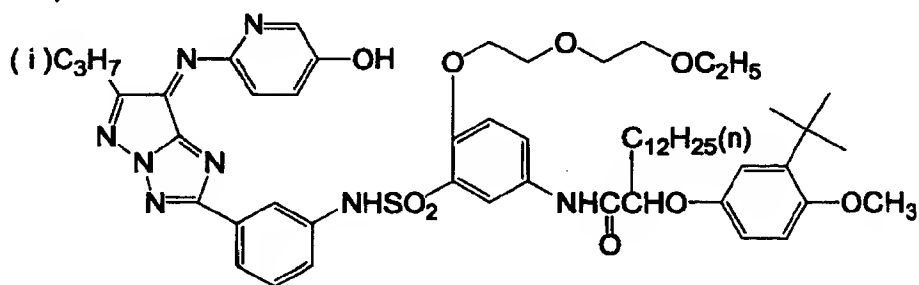
I-62)



I-63)



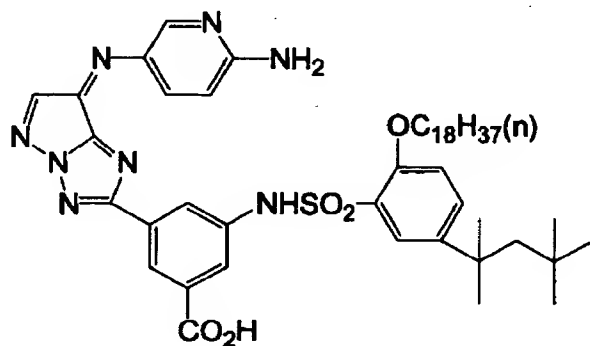
I-64)



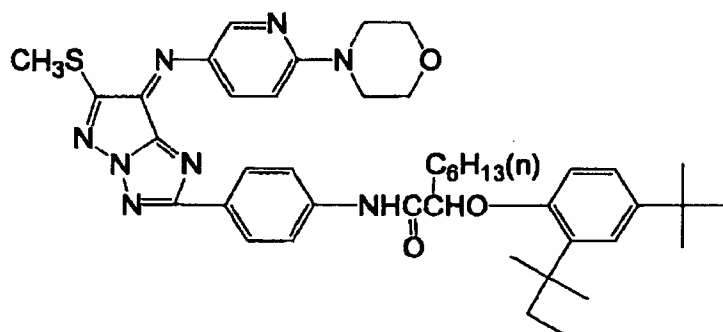
【0074】

【化 28】

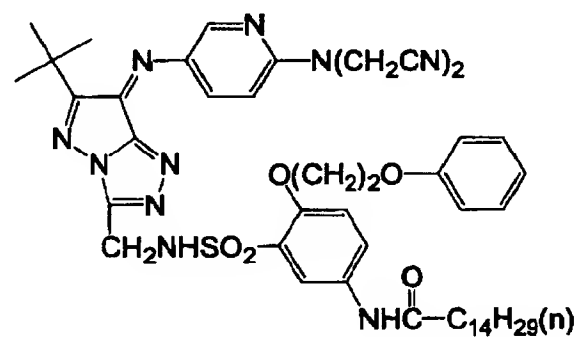
I-65)



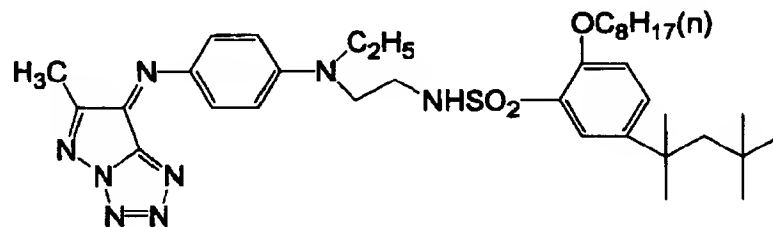
I-66)



I-67)



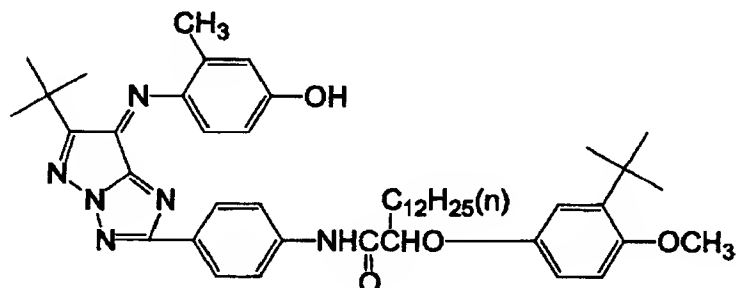
I-68)



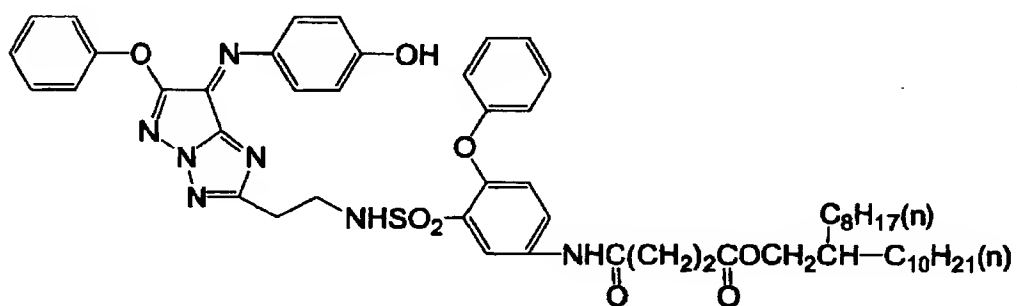
【0075】

【化 29】

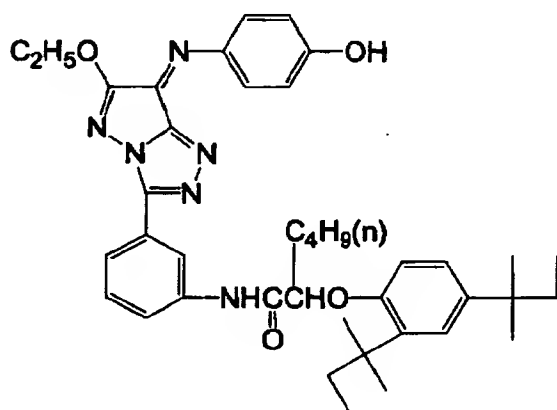
I-69)



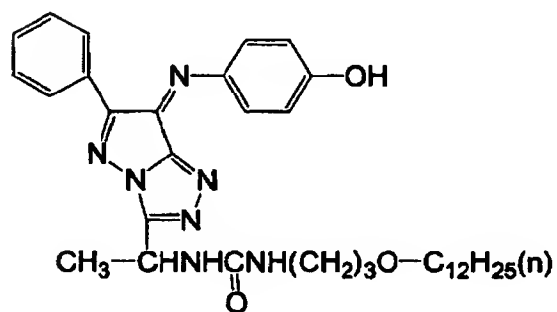
I-70)



I-71)



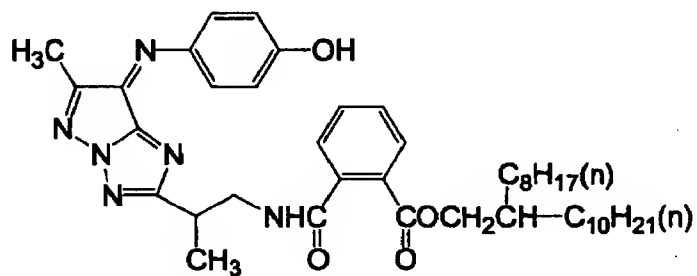
I-72)



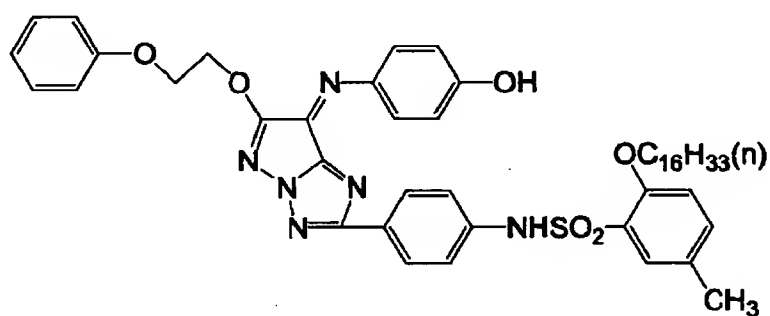
【0076】

【化 30】

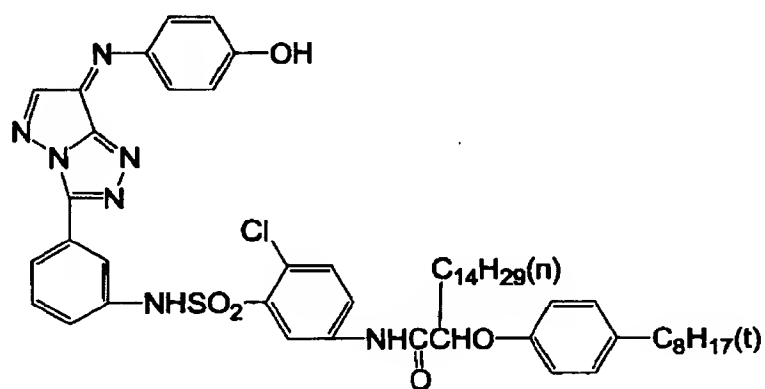
I-73)



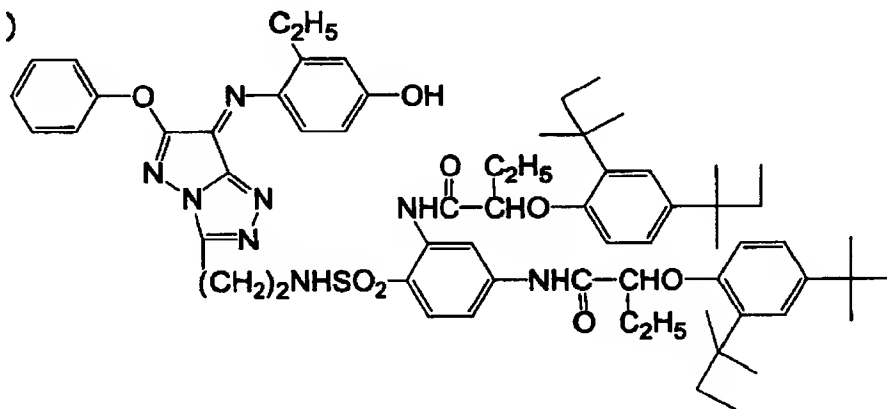
I-74)



I-75)

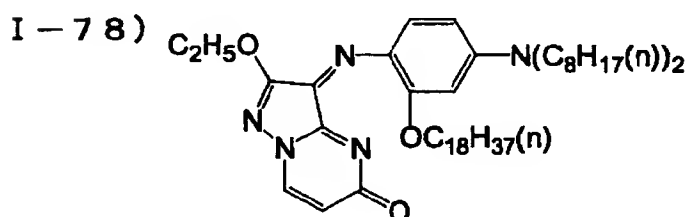
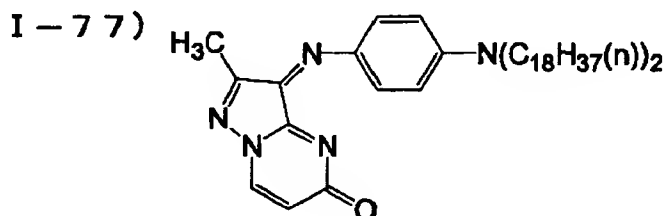


I-76)



【0077】

【化 31】



【0078】

前記式 (I) で表される化合物 (アゾメチン色素) は、例えば、特開平 4-126772 号、特公平 7-94180 号の各公報に記載された方法に従って合成することができる。

また、前記式 (I) において、X が  $-N=$  を表し、かつ Y が  $-C(R^8)=$  を表す化合物、即ち前記式 (III) で表される化合物は、例えば、特公平 7-14941 号、特公平 7-100705 号、特開平 3-184980 号の各公報に記載された方法に従って合成することができる。また、式 (I) において、X が  $-C(R^8)=$  を表し、かつ Y が  $-N=$  を表す化合物は、例えば、特開平 5-127328 号、特開平 3-15842 号の各公報、米国特許第 3,725,067 号明細書に記載された方法に従って合成することができる。

【0079】

—油溶性ポリマー—

前記油溶性ポリマーとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、ビニルポリマーが好適に挙げられる。

前記ビニルポリマーとしては、従来公知のものが挙げられ、水不溶性型、水分散 (自己乳化) 型、水溶性型の何れもものであってもよいが、着色微粒子の製造容易性、分散安定性等の点で水分散型のものが好ましい。

【0080】

前記水分散型のビニルポリマーとしては、イオン解離型のもの、非イオン性分散性基含有型のもの、あるいはこれらの混合型のもののいずれであってもよい。

前記イオン解離型のビニルポリマーとしては、三級アミノ基などのカチオン性の解離性基を含有するビニルポリマーや、カルボン酸、スルホン酸などのアニオン性の解離性基を含有するビニルポリマーが挙げられる。

前記非イオン性分散性基含有型のビニルポリマーとしては、ポリエチレンオキシ鎖などの非イオン性分散性基を含有するビニルポリマーが挙げられる。

これらの中でも、着色微粒子の分散安定性の点で、アニオン性の解離性基を含有するイオン解離型のビニルポリマー、非イオン性分散性基含有型のビニルポリマー、混合型のビニルポリマーが好ましい。

#### 【 0 0 8 1 】

前記ビニルポリマーを形成するモノマーとしては、例えば、以下のものが挙げられる。即ち、

アクリル酸エステル類、具体的には、メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、*sec*-ブチルアクリレート、*tert*-ブチルアクリレート、アミルアクリレート、ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、*tert*-オクチルアクリレート、2-クロロエチルアクリレート、2-ブロモエチルアクリレート、4-クロロブチルアクリレート、シアノエチルアクリレート、2-アセトキシエチルアクリレート、ベンジルアクリレート、メトキシベンジルアクリレート、2-クロロシクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、フェニルアクリレート、5-ヒドロキシペンチルアクリレート、2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、3-メトキシブチルアクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、2-ブトキシエチルアクリレート、2-(2-メトキシエトキシ)エチルアクリレート、2-(2-ブトキシエトキシ)エチルアクリレート、グリシジルアクリレート、1-ブロモ-2-メトキシエチルアクリレート、1, 1-ジクロロ-2-エトキシエチルアクリレート、2, 2,

2-テトラフルオロエチルアクリレート、1 H, 1 H, 2 H, 2 H-パーフルオロデシルアクリレート等が挙げられる。

【0082】

メタクリル酸エステル類、具体的には、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、sec-ブチルメタクリレート、tert-ブチルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、クロロベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、ステアシルメタクリレート、2-(3-フェニルプロピルオキシ)エチルメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、フェニルメタクリレート、クレジルメタクリレート、ナフチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、トリエチレングリコールモノメタクリレート、ジプロピレングリコールモノメタクリレート、2-メトキシエチルメタクリレート、3-メトキシブチルメタクリレート、2-エトキシエチルメタクリレート、2-isopropoxyエチルメタクリレート、2-ブトキシエチルメタクリレート、2-(2-メトキシエトキシ)エチルメタクリレート、2-(2-エトキシエトキシ)エチルメタクリレート、2-(2-ブトキシエトキシ)エチルメタクリレート、2-アセトキシエチルメタクリレート、2-アセトアセトキシエチルメタクリレート、アリルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、2, 2, 2-テトラフルオロエチルメタクリレート、1 H, 1 H, 2 H, 2 H-パーフルオロデシルメタクリレートなどが挙げられる。

【0083】

ビニルエステル類、具体的には、ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、ビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルカプロエート、ビニルクロロアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルフェニルアセテート、安息香酸ビニル、サリチル酸ビニルなどが挙げられる。

【0084】

アクリルアミド類、具体的には、アクリルアミド、メチルアクリルアミド、エ



チルアクリルアミド、プロピルアクリルアミド、ブチルアクリルアミド、*tert*-ブチルアクリルアミド、*tert*-オクチルアクリルアミド、シクロヘキシルアクリルアミド、ベンジルアクリルアミド、ヒドロキシメチルアクリルアミド、メトキシメチルアクリルアミド、ブトキシメチルアクリルアミド、メトキシエチルアクリルアミド、フェニルアクリルアミド、ジメチルアクリルアミド、ジエチルアクリルアミド、 $\beta$ -シアノエチルアクリルアミド、N-(2-アセトアセトキシエチル)アクリルアミド、ジアセトンアクリルアミドなどが挙げられる。

【0085】

メタクリルアミド類、具体的には、メタクリルアミド、メチルメタクリルアミド、エチルメタクリルアミド、プロピルメタクリルアミド、ブチルメタクリルアミド、*tert*-ブチルメタクリルアミド、シクロヘキシルメタクリルアミド、ベンジルメタクリルアミド、ヒドロキシメチルメタクリルアミド、メトキシエチルメタクリルアミド、フェニルメタクリルアミド、ジメチルメタクリルアミド、 $\beta$ -シアノエチルメタクリルアミド、N-(2-アセトアセトキシエチル)メタクリルアミドなどが挙げられる。

【0086】

オレフィン類、具体的には、ジシクロペンタジエン、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、イソプレン、クロロプレン、ブタジエン、2,3-ジメチルブタジエン等、スチレン類、例えば、スチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、クロルメチルスチレン、メトキシスチレン、アセトキシスチレン、クロルスチレン、ジクロルスチレン、ブロムスチレン、ビニル安息香酸メチルエステルなどが挙げられる。

【0087】

ビニルエーテル類、具体的には、メチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテルなどが挙げられる。

【0088】

その他のモノマーとして、クロトン酸ブチル、クロトン酸ヘキシル、イタコン

酸ジメチル、イタコン酸ジブチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジブチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジメチル、フマル酸ジブチル、メチルビニルケトン、フェニルビニルケトン、メトキシエチルビニルケトン、N-ビニルオキサゾリドン、N-ビニルピロリドン、ビニリデンクロライド、メチレンマロンニトリル、ビニリデン、ジフェニル-2-アクリロイルオキシエチルホスフェート、ジフェニル-2-メタクリロイルオキシエチルホスフェート、ジブチル-2-アクリロイルオキシエチルホスフェート、ジオクチル-2-メタクリロイルオキシエチルホスフェートなどが挙げられる。

## 【0089】

また、解離性基を有するモノマーとしては、アニオン性の解離性基を有するモノマー、カチオン性の解離性基を有するモノマーが挙げられる。

## 【0090】

前記アニオン性の解離性基を有するモノマーとしては、例えば、カルボン酸モノマー、スルホン酸モノマー、リン酸モノマー等が挙げられる。

## 【0091】

前記カルボン酸モノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、クロトン酸、イタコン酸モノアルキルエステル（例えば、イタコン酸モノメチル、イタコン酸モノエチル、イタコン酸モノブチルなど）、マレイン酸モノアルキルエステル（例えば、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノブチルなど）などが挙げられる。

## 【0092】

前記スルホン酸モノマーとしては、例えば、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸、アクリロイルオキシアルキルスルホン酸（例えば、アクリロイルオキシメチルスルホン酸、アクリロイルオキシエチルスルホン酸、アクリロイルオキシプロピルスルホン酸など）、メタクリロイルオキシアルキルスルホン酸（例えば、メタクリロイルオキシメチルスルホン酸、メタクリロイルオキシエチルスルホン酸、メタクリロイルオキシプロピルスルホン酸など）、アクリルアミドアルキルスルホン酸（例えば、2-アクリルアミド-2-メチルエタンスルホン酸、2

ーアクリルアミドー2ーメチルプロパンスルホン酸、2ーアクリルアミドー2ーメチルブタンスルホン酸など）、メタクリルアミドアルキルスルホン酸（例えば、2ーメタクリルアミドー2ーメチルエタンスルホン酸、2ーメタクリルアミドー2ーメチルプロパンスルホン酸、2ーメタクリルアミドー2ーメチルブタンスルホン酸など）などが挙げられる。

## 【0093】

前記リン酸モノマーとしては、例えば、ビニルホスホン酸、メタクリロイルオキシエチルホスホン酸などが挙げられる。

## 【0094】

これらの中でも、アクリル酸、メタクリル酸、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸、アクリルアミドアルキルスルホン酸、メタクリルアミドアルキルスルホン酸が好ましく、アクリル酸、メタクリル酸、スチレンスルホン酸、2ーアクリルアミドー2ーメチルプロパンスルホン酸、2ーアクリルアミドー2ーメチルブタンスルホン酸がより好ましい。

## 【0095】

前記カチオン性の解離性基を有するモノマーとしては、例えば、ジアルキルアミノエチルメタクリレート、ジアルキルアミノエチルアタクリレートなどの3級アミノ基を有するモノマーが挙げられる。

## 【0096】

また、非イオン性分散性基を含有するモノマーとしては、例えば、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテルとカルボン酸モノマーとのエステル、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテルとスルホン酸モノマーとのエステル、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテルとリン酸モノマーとのエステル、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテルとイソシアネート基含有モノマーから形成されるビニル基含有ウレタン、ポリビニルアルコール構造を含有するマクロモノマーなどが挙げられる。

前記ポリエチレングリコールモノアルキルエーテルのエチレンオキシ部の繰り返し数としては、8～50が好ましく、10～30がより好ましい。前記ポリエチレングリコールモノアルキルエーテルのアルキル基の炭素原子数としては、1

～20が好ましく、1～12がより好ましい。

【0097】

これらのモノマーは、1種単独で使用されてビニルポリマーが形成されていてもよいし、2種以上が併用されてビニルポリマーが形成されていてもよく、前記ビニルポリマーの目的（T<sub>g</sub>調節、溶解性改良、分散物安定性等）に応じて適宜選択することができる。

【0098】

本発明においては、前記ビニルポリマーの中でも、前記解離性基を有するものが好ましく、前記解離性基としてカルボキシル基及びスルホン酸基の少なくとも一方を有するものがより好ましく、前記解離性基としてカルボキシル基を有するものが特に好ましい。

【0099】

前記ビニルポリマーにおける解離性基の含量としては、0.1～3.0 mmol/gが好ましく、0.2～2.0 mmol/gがより好ましい。なお、前記解離性基の含量が、少ない場合にはビニルポリマーの自己乳化性が小さく、多い場合には水溶性が高くなり染料の分散に適さなくなる傾向がある。

【0100】

なお、前記解離基として、前記アニオン性の解離基としては、更に、アルカリ金属（例えばNa、Kなど）又はアンモニウムイオンの塩などであってもよく、前記カチオン性の解離基としては、更に、有機酸（例えば、酢酸、プロピオン酸、メタンスルホン酸）や無機酸（塩酸、硫酸など）の塩であってもよい。

【0101】

前記ビニルポリマーの具体例（P-1）～P-105）を以下に列挙する。括弧内の比は質量比を意味する。なお、本発明は、これらの具体例に何ら限定されるものではない。

【0102】

- P-1) メチルメタクリレート-エチルアクリレート共重合体(50:50)
- P-2) メチルメタクリレート-メチルアクリレート共重合体(65:35)
- P-3) ブチルアクリレート-スチレン共重合体(50:50)

- P-4) ポリエチルメタクリレート
- P-5) ポリ n - ブチルメタクリレート
- P-6) ポリイソブチルメタクリレート
- P-7) ポリイソプロピルメタクリレート
- P-8) ポリメチルクロロアクリレート
- P-9) ポリ ( 2 - t e r t - ブチルフェニルアクリレート )
- P-10) ポリ ( 4 - t e r t - ブチルフェニルアクリレート )
- P-11) n - ブチルメタクリレート - N - ビニル - 2 - ピロリドン共重合体 (90:10)
- P-12) メチルメタクリレート - 塩化ビニル共重合体 (70:30)
- P-13) メチルメタクリレート - スチレン共重合体 (50:50)
- P-14) イソブチルメタクリレート - ブチルアクリレート共重合体 (55:45)
- P-15) n - ブチルメタクリレート - メチルメタクリレート - スチレン共重合体 (50:30:20)

【 0 1 0 3 】

- P-16) 酢酸ビニル - アクリルアミド共重合体 (85:15)
- P-17) 塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体 (65:35)
- P-18) n - ブチルアクリレート - メチルメタクリレート - n - ブチルメタクリレート共重合体 (35:35:30)
- P-19) ジアセトンアクリルアミド - メチルメタクリレート共重合体 (50:50)
- P-20) エチルメタクリレート - n - ブチルアクリレート共重合体 (70:30)
- P-21) メチルメタクリレート - シクロヘキシルアクリレート共重合体 (50:50)
- P-22) t e r t - ブチルメタクリルアミド - メチルメタクリレート - アクリル酸共重合体 (60:30:10)
- P-23) n - ブチルアクリレート - アクリル酸共重合体 (80:20)
- P-24) メチルメタクリレート - イソブチルメタクリレート - アクリル酸共重合体 (52:28:20)
- P-25) s e c - ブチルアクリレート - アクリル酸共重合体 (85:15)
- P-26) n - ブチルメタクリレート - ペンチルメタクリレート - メタクリル酸共

重合体(38:38:24)

P-27) エチルアクリレート-アクリル酸(95:5)

P-28) イソプロピルアクリレート-アクリル酸共重合体(90:10)

P-29) ブチルメタクリレート-2-ヒドロキシエチルメタクリレート-アクリル酸共重合体(85:5:10)

P-30) シアノエチルアクリレート-ベンジルメタクリレート-アクリル酸共重合体(60:30:10)

【 0 1 0 4 】

P-31) イソブチルメタクリレート-テトラヒドロフルフリルアクリレート-アクリル酸共重合体(60:30:10)

P-32) n-ブチルメタクリレート-tert-ブチルアクリルアミド-アクリル酸共重合体(55:37:8)

P-33) n-ブチルメタクリレート-1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロデシルアクリレート-アクリル酸共重合体(75:20:5)

P-34) メチルメタクリレート-n-ブチルアクリレート-アクリル酸共重合体(50:45:5)

P-35) 2エチルヘキシルメタクリレート-メチルアクリレート-アクリル酸共重合体(40:55:5)

P-36) 3-メトキシブチルメタクリレート-スチレン-アクリル酸共重合体(35:50:15)

P-37) シクロヘキシルメタクリレート-アリルメタクリレート-アクリル酸共重合体(35:50:15)

P-38) イソプロピルメタクリレート-フルフリルメタクリレート-アクリル酸共重合体(80:10:10)

P-39) イソプロピルメタクリレート-2-ブトキシエチルメタクリレート-アクリル酸共重合体(75:15:10)

P-40) エチルアクリレート-フェニルメタクリレート-アクリル酸共重合体(72:15:13)

P-41) イソブチルメタクリレート-2-(2-エトキシエトキシ)エチルメタ

クリレート-アクリル酸共重合体(80:10:10)

P-42) イソブチルメタクリレート-ポリエチレングリコールモノメチルエーテル(エチレンオキシ鎖繰り返し数 2 3)のメタクリル酸エステル-アクリル酸共重合体(70:20:10)

P-43) イソブチルメタクリレート-ジプロピレングリコールモノメタクリレート-アクリル酸共重合体(85:5:10)

P-44) イソブチルメタクリレート-ポリエチレングリコールモノメチルエーテル(エチレンオキシ鎖繰り返し数 9)のメタクリル酸エステル-アクリル酸共重合体(80:10:10)

P-45) イソブチルアクリレート-グリシジルメタクリレート-アクリル酸共重合体(75:15:10)

【 0 1 0 5 】

P-46) イソブチルアクリレート-メトキシスチレン-アクリル酸共重合体(75:15:10)

P-47) イソブチルアクリレート-N-ビニルピロリドン-アクリル酸共重合体(60:30:10)

P-48) t e r t -ブチルアクリレート-メタクリル酸共重合体(88:12)

P-49) ヘキシルアクリレート-スチレン-メタクリル酸共重合体(80:5:15)

P-50) 2, 2, 2-テトラフルオロエチルメタクリレート-メチルメタクリレート共重合体-メタクリル酸共重合体(25:60:15)

P-51) エチルメタクリレート-2-メトキシエチルメタクリレート-メタクリル酸共重合体(70:15:15)

P-52) エチルメタクリレート-2-エトキシエチルメタクリレート-メタクリル酸共重合体(70:15:15)

P-53) ビニルアセテート-メタクリル酸共重合体(85:15)

P-54) n-ブチルメタクリレート-アクリルアミド-メタクリル酸共重合体(70:15:15)

P-55) t e r t -オクチルアクリルアミド-プロピルメタクリレート-メタクリル酸共重合体(20:65:15)

P-56) n-ブチルメタクリレート-ブトキシメチルアクリルアミド-メタクリル酸共重合体(80:5:15)

P-57) n-ブチルメタクリレート-ジフェニル-2-メタクリロイルオキシエチルホスフェート-メタクリル酸共重合体(80:5:15)

P-58) イソブチルメタクリレート-ジメチルアクリルアミド-メタクリル酸共重合体(70:15:15)

P-59) n-ブチルメタクリレート-ブチルアクリルアミド-メタクリル酸共重合体(70:15:15)

P-60) n-ブチルメタクリレート-フェニルアクリルアミド-メタクリル酸共重合体(70:15:15)

【 0 1 0 6 】

P-61) n-ブチルメタクリレート-メタクリルアミド-メタクリル酸共重合体(70:15:15)

P-62) n-ブチルメタクリレート-メトキシエチルメタクリルアミド-メタクリル酸共重合体(70:15:15)

P-63) n-ブチルメタクリレート-N-ビニルピロリドン-メタクリル酸共重合体(70:15:15)

P-64) イソブチルメタクリレート-1 H, 1 H, 2 H, 2 H-パーフルオロデシルアクリレート-メタクリル酸共重合体(55:30:15)

P-65) イソブチルメタクリレート-2-(2-メトキシエトキシ)エチルメタクリレート-メタクリル酸共重合体(50:35:15)

P-66) n-ブチルメタクリレート-スチレンスルホン酸共重合体(90:10)

P-67) エチルメタクリレート-スチレンスルホン酸共重合体(90:10)

P-68) n-ブチルアクリレート-スチレン-スチレンスルホン酸共重合体(80:10:10)

P-69) イソブチルメタクリレート-スチレンスルホン酸共重合体(90:10)

P-70) イソブチルアクリレート-トリエチレングリコールモノメタクリレート-スチレンスルホン酸共重合体(80:10:10)

P-71) n-ブチルアクリレート-1 H, 1 H, 2 H, 2 H-パーフルオロデシ



ルメタクリレートースチレンスルホン酸共重合体(80:10:10)

P-72) n-ブチルアクリレート-2-ブトキシエチルメタクリレートースチレンスルホン酸共重合体(70:20:10)

P-73) n-ブチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルエタンスルホン酸共重合体(90:10)

P-74) n-ブチルアクリレート-2-ブトキシエチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルエタンスルホン酸共重合体(70:20:10)

P-75) イソブチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルエタンスルホン酸共重合体(90:10)

【0107】

P-76) イソブチルアクリレート-n-ブチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルエタンスルホン酸共重合体(70:20:10)

P-77) エチルアクリレート-tert-ブチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルエタンスルホン酸共重合体(60:30:10)

P-78) n-ブチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体(90:10)

P-79) エチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体(90:10)

P-80) エチルアクリレート-tert-ブチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体(60:30:10)

P-81) n-ブチルアクリレート-tert-ブチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体(60:30:10)

P-82) tert-ブチルアクリレート-テトラヒドロフルフリルアクリレート-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体(50:40:10)

P-83) tert-ブチルアクリレート-1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロデシルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体(60:30:10)

P-84) tert-ブチルアクリレート-ポリエチレングリコールモノメチルエーテル(エチレンオキシ鎖繰り返し数23)のメタクリル酸エステル-2-アクリ

ルアミドー 2 - メチルプロパンスルホン酸共重合体 (60:30:10)

P-85) イソブチルアクリレート - N - ビニルピロリドン - 2 - アクリルアミド  
- 2 - メチルプロパンスルホン酸共重合体 (60:30:10)

P-86) エチルメタクリレート - 2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスル  
ホン酸ソーダ共重合体 (90.4:9.6)

P-87) n - ブチルメタクリレート - 2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパン  
スルホン酸ソーダ共重合体 (98:12)

P-88) イソブチルメタクリレート - 2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパン  
スルホン酸ソーダ共重合体 (90.4:9.6)

P-89) n - ブチルメタクリレート - t e r t - ブチルメタクリレート - 2 - ア  
クリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸ソーダ共重合体 (50:35:15)

P-90) ビニルピロリドン - イソブチルメタクリレート - 2 - アクリルアミド -  
2 - メチルプロパンスルホン酸ソーダ共重合体 (50:35:15)

【 0 1 0 8 】

P-91) n - ブチルメタクリレート - 2 - メタクリルアミド - 2 - メチルプロパ  
ンスルホン酸共重合体 (90:10)

P-92) n - ブチルアクリレート - t e r t - ブチルメタクリレート - 2 - メタ  
クリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸共重合体 (60:30:10)

P-93) イソブチルアクリレート - ヒドロキシメチルアクリルアミド - 2 - メタ  
クリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸共重合体 (80:10:10)

P-94) n - ブチルアクリレート - t e r t - ブチルメタクリレート - ビニルス  
ルホン酸共重合体 (60:30:10)

P-95) ヘキシルメタクリレート - メチルメタクリレート - ビニルスルホン酸共  
重合体 (40:45:15)

P-96) エチルアクリレート - t e r t - ブチルメタクリレート - ビニルスルホ  
ン酸共重合体 (60:30:10)

P-97) n - ブチルメタクリレート - 2 - アクリルアミド - 2 - メチルブタン  
スルホン酸共重合体 (90:10)

P-98) エチルメタクリレート - 2 - アクリルアミド - 2 - メチルブタン  
スルホ

ン酸共重合体(90:10)

P-99) エチルアクリレート-tert-ブチルメタクリレート-2-アクリル  
アミド-2-メチルブタンスルホン酸共重合体(60:30:10)

P-100) n-ブチルアクリレート-tert-ブチルメタクリレート-2-アク  
リルアミド-2-メチルブタンスルホン酸共重合体(60:30:10)

P-101) エチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルブタンスルホ  
ン酸ソーダ共重合体(90.4:9.6)

P-102) n-ブチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルブタン  
スルホン酸ソーダ共重合体(98:12)

P-103) イソブチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルブタン  
スルホン酸ソーダ共重合体(90.4:9.6)

P-104) n-ブチルメタクリレート-tert-ブチルメタクリレート-2-ア  
クリルアミド-2-メチルブタンスルホン酸ソーダ共重合体(50:35:15)

P-105) n-ブチルメタクリレート-2-メタクリルアミド-2-メチルブタン  
スルホン酸共重合体(90:10)

#### 【0109】

前記ビニルポリマーの分子量(Mw)としては、通常1000~100000で  
あり、3000~50000が好ましい。

前記分子量が、1000未満であると、安定な着色微粒子の分散物を得るのが  
難しくなる傾向があり、100000を超えると、有機溶媒への溶解性が悪くな  
ったり、有機溶媒の粘度が増加して分散し難くなる傾向がある。

#### 【0110】

##### ー着色微粒子分散物の製造ー

本発明の着色微粒子分散物は、前記油溶性染料と前記油溶性ポリマーとを含む  
着色微粒子を水系媒体（少なくとも水を含む液）に分散することにより製造  
される。具体的には、例えば、予め前記油溶性ポリマーのラテックスを調製しこ  
れに前記油溶性染料を含浸させる方法、あるいは共乳化分散法などが挙げられる  
。

これらの中でも、前記共乳化分散法が好ましく、該共乳化分散法としては、前

記油溶性ポリマーと前記油溶性染料とを含有する有機溶媒に水を添加すること、及び、水中に該有機溶媒を添加すること、のいずれかにより、該有機溶媒を乳化させ微粒子化させる方法が好適に挙げられる。

【0111】

なお、前記ラテックスとは、水不溶な前記油溶性ポリマーが微細な粒子として水系媒体中に分散したものを意味する。前記分散の状態としては、前記油溶性ポリマーが前記水系媒体中に乳化されているもの、乳化重合されたもの、ミセル分散されたもの、あるいは該油溶性ポリマーが分子中に部分的に親水的な構造をもち分子鎖自身が分子状分散したものの、などのいずれであってもよい。

【0112】

前記ラテックスの平均粒径としては、通常1～500nmであり、3～300nmが好ましく、3～200nmが特に好ましい。

前記ラテックスの粒径分布としては、特に制限はなく、広い粒径分布であってもよいし、単分散の粒径分布であってもよい。

なお、ポリマー微粒子については「合成樹脂エマルジョン（奥田平、稲垣寛編集、高分子刊行会発行(1978)）」、「高分子ラテックスの化学（室井宗一著、高分子刊行会発行(1970)）」などに記載されている。

【0113】

ここで、前記予め前記油溶性ポリマーのラテックスを調製しこれに前記油溶性染料を含浸させる方法について説明する。なお、ここでは前記油溶性ポリマーとしてビニルポリマーを用いた場合とする。

この方法の第一の例は、ビニルポリマーラテックスを調製する第一の工程と、有機溶剤に前記油溶性染料を溶解した染料溶液を調製する第二の工程と、前記染料溶液と前記ビニルポリマーラテックスとを混合し着色微粒子分散物を調製する第三工程とを含む。

この方法の第二の例は、ビニルポリマーラテックスを調製する第一の工程と、有機溶剤に前記油溶性染料を溶解した染料溶液を調製し、この染料溶液と少なくとも水を含む液とを混合して染料微粒子分散液を調製する第二工程と、前記ビニルポリマーラテックスと前記染料微粒子分散液とを混合し着色微粒子分散物を調

製する第三工程とを含む。

この方法の第三の例としては、特開昭 5 5 - 1 3 9 4 7 1 号公報に記載の方法が挙げられる。

【0 1 1 4】

ここで、前記共乳化分散法について説明する。なお、ここでは前記油溶性ポリマーとしてビニルポリマーを用いた場合とする。

【0 1 1 5】

この方法の第一の例は、有機溶剤に前記油溶性染料と、前記ビニルポリマーとを溶解したビニルポリマー染料溶液を調製する第一の工程と、前記ビニルポリマー染料溶液と、少なくとも水を含む液とを混合して着色微粒子分散物を調製する第二の工程とを含む。

この方法の第二の例は、有機溶剤に前記油溶性染料を溶解した染料溶液を調製する第一の工程と、前記ビニルポリマーを溶解したビニルポリマー溶液を調製する第二の工程と、前記染料溶液と前記ビニルポリマー溶液と少なくとも水を含む液とを混合して着色微粒子分散物を調製する第三の工程とを含む。

この方法の第三の例は、有機溶剤に前記油溶性染料を溶解した染料溶液を調製し、この染料溶液と少なくとも水を含む液とを混合して染料微粒子分散液を調製する第一の工程と、前記ビニルポリマーを溶解したビニルポリマー溶液を調製し、このビニルポリマー溶液と少なくとも水を含む液とを混合してビニルポリマー微粒子分散液を作製する第二の工程と、前記染料微粒子分散液と前記ビニルポリマー微粒子分散液とを混合して着色微粒子分散物を調製する第三の工程とを含む。

この方法の第四の例は、有機溶剤に前記ビニルポリマーを溶解したビニルポリマー溶液を調製する第一の工程と、前記油溶性染料を溶解した染料溶液を調製し、この染料溶液と少なくとも水を含む液とを混合して染料微粒子分散液を調製する第二の工程と、前記ビニルポリマー溶液と前記染料微粒子分散液とを混合し着色微粒子分散物を調製する第三の工程とを含む。

【0 1 1 6】

前記着色微粒子分散物において、前記油溶性ポリマー（ビニルポリマー）の使

用量としては、前記油溶性染料 1 0 0 質量部に対し、1 0 ~ 6 0 0 質量部が好ましく、5 0 ~ 4 0 0 質量部がより好ましい。

前記油溶性ポリマー（ビニルポリマー）の使用量が、1 0 質量部未満であると、微細で安定な分散がし難くなる傾向があり、6 0 0 質量部を超えると、着色微粒子分散物中の前記油溶性染料の割合が少なくなり、該着色微粒子分散物を水系インクとして使用した場合に配合設計上の余裕がなくなる傾向がある。

【0 1 1 7】

ー有機溶剤ー

前記着色微粒子分散物を製造する際に用いる有機溶剤としては、特に制限はなく、前記油溶性染料や前記油溶性ポリマー（ビニルポリマー）の溶解性に基づいて適宜選択することができ、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン等のケトン系溶剤、メタノール、エタノール、2-プロパノール、1-プロパノール、1-ブタノール、tert-ブタノール等のアルコール系溶剤、クロロホルム、塩化メチレン等の塩素系溶剤、ベンゼン、トルエン等の芳香族系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソプロピルなどのエステル系溶剤、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶剤、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル等のグリコールエーテル系溶剤、などが挙げられる。

これらの有機溶剤は、1 種単独で使用してもよいし、2 種以上を併用してもよい。

【0 1 1 8】

前記有機溶剤の使用量としては、本発明の効果を害しない範囲内であれば特に制限はないが、前記油溶性ポリマー（ビニルポリマー）1 0 0 質量部に対し、1 0 ~ 2 0 0 0 質量部が好ましく、1 0 0 ~ 1 0 0 0 質量部がより好ましい。

前記有機溶剤の使用量が、1 0 質量部未満であると、着色微粒子の微細で安定な分散がし難くなる傾向があり、2 0 0 0 質量部を超えると、該有機溶剤を除去するための脱溶媒と濃縮の工程が必須になり、かつ配合設計上の余裕がなくなる傾向がある。

【0 1 1 9】

前記有機溶剤は、該有機溶剤の水に対する溶解度が10%以下である場合、あるいは、該有機溶剤の蒸気圧が水より大きい場合には、着色微粒子分散物の安定性の点で除去されるのが好ましい。

前記有機溶剤の除去は、常圧～減圧条件で10℃～100℃で行うことができ、常圧条件で40～100℃あるいは減圧条件で10～50℃で行うのが好ましい。

#### 【0120】

##### —添加剤—

本発明の着色微粒子分散物は、本発明の効果を害しない範囲内において、目的に応じて適宜選択した添加剤を含んでいてもよい。

前記添加剤としては、例えば、中和剤、分散剤、分散安定剤などが挙げられる。

#### 【0121】

前記中和剤は、前記油溶性ポリマー（ビニルポリマー）が未中和の前記解離性を有する場合に、該着色微粒子分散物のpH調節、自己乳化性調節、分散安定性付与等の点で好適に使用することができる。

前記中和剤としては、有機塩基、無機アルカリなどが挙げられる。

#### 【0122】

前記有機塩基としては、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、ジメチルエタノールアミンなどが挙げられる。

前記無機アルカリとしては、アルカリ金属の水酸化物（例えば、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウムなど）、炭酸塩（例えば、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムなど）、アンモニアなどが挙げられる。

前記中和剤は、着色微粒子分散物における分散安定性を向上させる観点からは、pH4.5～10.0となるよう添加するのが好ましく、pH6.0～10.0となるよう添加するのがより好ましい。

#### 【0123】

前記分散剤、分散安定剤は、ビニルポリマーラテックス、ビニルポリマー溶液、染料溶液、少なくとも水を含む溶液等のいずれに添加してもよいが、ビニルポ

リマー及び／又は染料微粒子分散液を調製する前工程の、ビニルポリマー、染料溶液、水を含む溶液に添加するのが好ましい。

前記分散剤、分散安定剤としては、カチオン、アニオン、ノニオン系の各種界面活性剤、水溶性又は水分散性の低分子化合物、オリゴマー等、が挙げられる。前記分散剤、分散安定剤の添加量としては、前記油溶性染料と前記油溶性ポリマー（ビニルポリマー）との合計に対し、0～100質量％であり、0～20質量％が好ましい。

【0124】

ー着色微粒子ー

前記着色微粒子においては、前記油溶性ポリマー中に前記油溶性染料が分散されているのが好ましい。

前記着色微粒子の着色微粒子分散物における含有量としては、1～45質量％が好ましく、2～30質量％がより好ましい。前記含有量は、希釈、蒸発、限外濾過等により適宜調整することができる。

前記着色微粒子の平均粒径としては、1～500nmが好ましく、3～300nmがより好ましく、3～200nmが特に好ましい。前記平均粒径は、遠心分離、濾過等により調整することができる。

【0125】

ー着色微粒子分散物の用途ー

本発明の着色微粒子分散物は、各種分野において使用することができるが、筆記用水性インク、水性印刷インク、情報記録用インク等に好適であり、以下の本発明のインクジェット用インクに特に好適に使用することができる。

【0126】

前記着色微粒子分散物を、筆記用水性インク、水性印刷インク、情報記録用インク等のインクとして使用する場合、該インクの被記録材としては、特に制限はなく公知の材料が挙げられるが、例えば、普通紙、樹脂コート紙、インクジェット専用紙、フィルム、電子写真共用紙、布帛、ガラス、金属、陶磁器等が挙げられる。

【0127】



(インクジェット用インク及びインクジェット記録方法)

本発明のインクジェット用インクは、前記本発明の着色微粒子分散物を含有してなり、更に必要に応じて適宜選択したその他の成分を含有してなる。

本発明のインクジェット記録方法においては、前記本発明のインクジェット用インクを用いて記録を行うが、その際に使用するインクノズル等については特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

【0128】

—その他の成分—

前記その他の成分は、本発明の効果を害しない範囲内において含有される。

前記その他の成分としては、例えば、乾燥防止剤、浸透促進剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防黴剤、pH調整剤、表面張力調整剤、消泡剤、粘度調整剤、分散剤、分散安定剤、防錆剤、キレート剤、等の公知の添加剤が挙げられる。

【0129】

前記乾燥防止剤は、インクジェット記録方式に用いるノズルのインク噴射口において該インクジェット用インクが乾燥することによる目詰まりを防止する目的で好適に使用される。

【0130】

前記乾燥防止剤としては、水より蒸気圧の低い水溶性有機溶剤が好ましく、具体例として、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、チオジグリコール、ジチオジグリコール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,2,6-ヘキサントリオール、アセチレングリコール誘導体、グリセリン、トリメチロールプロパン等に代表される多価アルコール類、エチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、ジエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノエチル（又はブチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-エチルモルホリン等の複素環類、スルホラン、ジメチルスルホキシド、3-スルホレン等の含硫黄化合物、ジアセトンアルコール、ジエタノールアミン等の多官能化合物、尿素誘導体、が挙げられる。

これらの中でも、グリセリン、ジエチレングリコール等の多価アルコールがより好ましい。これらの乾燥防止剤は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

前記乾燥防止剤の前記インクジェット用インク中の含有量としては、10～50質量%が好ましい。

【0131】

前記浸透促進剤は、インクジェット用インクを紙により良く浸透させる目的で好適に使用される。

【0132】

前記浸透促進剤としては、例えば、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、ジ(トリ)エチレングリコールモノブチルエーテル、1, 2-ヘキサンジオール等のアルコール類やラウリル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウムやノニオン性界面活性剤、等が挙げられる。

前記浸透促進剤は、印字の滲み、紙抜け(プリントスルー)等を生じない範囲内で含有され、インクジェット用インク中に5～30質量%程度含有されれば通常十分な効果を発揮する。

【0133】

前記紫外線吸収剤は、画像の保存性を向上させる目的で使用される。

前記紫外線吸収剤としては、例えば、特開昭58-185677号公報、同61-190537号公報、特開平2-782号公報、同5-197075号公報、同9-34057号公報等に記載されたベンゾトリアゾール系化合物、特開昭46-2784号公報、特開平5-194483号公報、米国特許第3214463号等に記載されたベンゾフェノン系化合物、特公昭48-30492号公報、同56-21141号公報、特開平10-88106号公報等に記載された桂皮酸系化合物、特開平4-298503号公報、同8-53427号公報、同8-239368号公報、同10-182621号公報、特表平8-501291号公報等に記載されたトリアジン系化合物、リサーチディスクロージャーNo. 24239号に記載された化合物やスチルベン系、ベンズオキサゾール系化合物に代表される紫外線を吸収して蛍光を発する化合物、いわゆる蛍光増白剤、など

が挙げられる。

【0134】

前記酸化防止剤は、画像の保存性を向上させる目的で使用される。

前記酸化防止剤としては、例えば、各種の有機系及び金属錯体系の褪色防止剤を使用することができる。

前記有機系の褪色防止剤としては、ハイドロキノン類、アルコキシフェノール類、ジアルコキシフェノール類、フェノール類、アニリン類、アミン類、インダン類、クロマン類、アルコキシアニリン類、ヘテロ環類、などが挙げられる。

前記金属錯体系の褪色防止剤としては、ニッケル錯体、亜鉛錯体、などが挙げられ、具体的には、リサーチディスクロージャーNo. 17643の第VIIのI～J項、同No. 15162、同No. 18716の650頁左欄、同No. 36544の527頁、同No. 307105の872頁、同No. 15162に引用された特許に記載された化合物や、特開昭62-215272号公報の127頁～137頁に記載された代表的化合物の一般式及び化合物例に含まれる化合物を使用することができる。

【0135】

前記防黴剤としては、デヒドロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ナトリウムピリジンチオン-1-オキシド、p-ヒドロキシ安息香酸エチルエステル、1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オン及びその塩等が挙げられる。これらはインク中に0.02～1.00質量%使用するのが好ましい。

【0136】

前記pH調整剤としては、前記中和剤（有機塩基、無機アルカリ）を用いることができる。前記pH調整剤は、インクジェット用インクの保存安定性を向上させる目的で、該インクジェット用インクがpH6～10と夏用に添加するのが好ましく、pH7～10となるように添加するのがより好ましい。

【0137】

前記表面張力調整剤としては、ノニオン、カチオン又はアニオン界面活性剤が挙げられる。

なお、本発明のインクジェット用インクの表面張力としては、25～70mP

a・s が好ましく、25～60 mPa・s がより好ましい。

また、本発明のインクジェット用インクの粘度としては、30 mPa・s 以下が好ましく、20 mPa・s 以下がより好ましい。

【0138】

前記消泡剤としては、フッ素系、シリコン系化合物や EDTA に代表されるキレート剤等も必要に応じて使用することができる。

【0139】

本発明のインクジェット用インクは、公知の被記録材に好適に印字等することができる。

前記被記録材としては、特に制限はないが、インクジェット専用紙が好ましい。

前記インクジェット専用紙としては、例えば、特開平 8-169172 号公報、同 8-27693 号公報、同 2-276670 号公報、同 7-276789 号公報、同 9-323475 号公報、特開昭 62-238783 号公報、特開平 10-153989 号公報、同 10-217473 号公報、同 10-235995 号公報、同 10-337947 号公報、同 10-217597 号公報、同 10-337947 号公報、等に記載されているものが挙げられる。

【0140】

また、本発明においては、前記被記録材として、前記インクジェット専用紙の外、以下の記録紙及び記録フィルムが好適に使用される。

前記記録紙及び記録フィルムは、支持体と、インク受容層とを積層してなり、必要に応じて、バックコート層等のその他の層をも積層してなる。

なお、インク受容層をはじめとする各層は、それぞれ 1 層であってもよいし、2 層以上であってもよい。

【0141】

前記支持体としては、LBKP、NBKP 等の化学パルプ、GP、PGW、RMP、TMP、CTMP、CMP、CGP 等の機械パルプ、DIP 等の古紙パルプ等からなるものが挙げられる。前記パルプには、必要に応じて従来の公知の顔料、バインダー、サイズ剤、定着剤、カチオン剤、紙力増強剤等が添加混合され

ていてもよい。前期支持体は、長網抄紙機、円網抄紙機等の各種装置を用いて形成することができる。

前記支持体としては、更に合成紙、プラスチックフィルムシート等であってもよい。

【0 1 4 2】

前記支持体の厚みとしては、 $10 \sim 250 \mu\text{m}$ 程度であり、坪量は $10 \sim 250 \text{ g/m}^2$ が望ましい。

【0 1 4 3】

前記支持体には、前記インク受容層を、更に必要に応じて選択した前記バックコート層を、直接積層してもよいし、デンプン、ポリビニルアルコール等でサイズプレスやアンカーコート層を設けた後に、前記インク受容層及び前記バックコート層を設けてもよい。

また、前記支持体には、マシンカレンダー、TGカレンダー、ソフトカレンダー等のカレンダー装置により平坦化处理を行ってもよい。

【0 1 4 4】

前記支持体の中でも、両面をポリオレフィン（例、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブテン及びそれらのコポリマー）でラミネートした紙、及びプラスチックフィルムが好ましく、前記ポリオレフィン中に、白色顔料（例、酸化チタン、酸化亜鉛）又は色味付け染料（例、コバルトブルー、群青、酸化ネオジウム）を添加されているのがより好ましい。

【0 1 4 5】

前記インク受容層は、顔料、水性バインダー、媒染剤、耐水化剤、耐光性向上剤、界面活性剤、その他の添加剤を含有する。

【0 1 4 6】

前記顔料としては、白色顔料が好ましい。

前記白色顔料としては、例えば、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、クレー、珪藻土、合成非晶質シリカ、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、二酸化チタン、硫化亜鉛、炭酸亜鉛等の無機白色顔料、スチ

レン系ピグメント、アクリル系ピグメント、尿素樹脂、メラミン樹脂、等の有機顔料等が挙げられる。

これらの中でも、多孔性無機顔料が好ましく、細孔面積が大きい合成非晶質シリカ等が特に好ましい。

前記合成非晶質シリカは、乾式製造法によって得られる無水珪酸、湿式製造法によって得られる含水珪酸のいずれも使用可能であるが、含水珪酸が特に好ましい。

【 0 1 4 7 】

前記水性バインダーとしては、例えば、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリアルキレンオキサイド、ポリアルキレンオキサイド誘導体、等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子、等が挙げられる。

これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

これらの中でも、前記顔料に対する付着性、インク受容層の耐剥離性の点で、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコールが好ましい。

【 0 1 4 8 】

前記媒染剤としては、不動化されていることが好ましく、そのためにはポリマー媒染剤が好ましい。

前記ポリマー媒染剤としては、特開昭 4 8 - 2 8 3 2 5 号、同 5 4 - 7 4 4 3 0 号、同 5 4 - 1 2 4 7 2 6 号、同 5 5 - 2 2 7 6 6 号、同 5 5 - 1 4 2 3 3 9 号、同 6 0 - 2 3 8 5 0 号、同 6 0 - 2 3 8 5 1 号、同 6 0 - 2 3 8 5 2 号、同 6 0 - 2 3 8 5 3 号、同 6 0 - 5 7 8 3 6 号、同 6 0 - 6 0 6 4 3 号、同 6 0 - 1 1 8 8 3 4 号、同 6 0 - 1 2 2 9 4 0 号、同 6 0 - 1 2 2 9 4 1 号、同 6 0 - 1 2 2 9 4 2 号、同 6 0 - 2 3 5 1 3 4 号、特開平 1 - 1 6 1 2 3 6 号の各公報、米国特許 2 4 8 4 4 3 0 号、同 2 5 4 8 5 6 4 号、同 3 1 4 8 0 6 1 号、同 3 3 0 9 6 9 0 号、同 4 1 1 5 1 2 4 号、同 4 1 2 4 3 8 6 号、同 4 1 9 3 8 0 0 号、同 4 2 7 3 8 5 3 号、同 4 2 8 2 3 0 5 号、同 4 4 5 0 2 2 4 号の各明細書

に記載がある。特開平 1 - 1 6 1 2 3 6 号公報の 2 1 2 ~ 2 1 5 頁に記載のポリマー媒染剤が好適に挙げられる。これらのポリマー媒染剤を用いると、優れた画質の画像が得られ、かつ画像の耐光性が改善される点で好ましい。

【 0 1 4 9 】

前記耐水化剤は、画像を耐水化させる目的で使用される。

前記耐水化剤としては、カチオン樹脂が好ましい。

前記カチオン樹脂としては、例えば、ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリン、ポリエチレンイミン、ポリアミンスルホン、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合物、カチオンポリアクリルアミド、コロイダルシリカ等が挙げられる。これらのカチオン樹脂の中でも、ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリンが特に好ましい。

前記カチオン樹脂の含有量としては、前記インク受容層の全固形分に対して 1 ~ 1 5 質量% が好ましく、 3 ~ 1 0 質量% がより好ましい。

【 0 1 5 0 】

前記耐光性向上剤としては、例えば、硫酸亜鉛、酸化亜鉛、ヒンダーアミン系酸化防止剤、ベンゾフェノン等のベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤等が挙げられる。これらの中でも、硫酸亜鉛が特に好ましい。

【 0 1 5 1 】

前記界面活性剤は、塗布助剤、剥離性改良剤、スベリ性改良剤あるいは帯電防止剤として機能する。

前記界面活性剤としては、特開昭 6 2 - 1 7 3 4 6 3 号、同 6 2 - 1 8 3 4 5 7 号の各公報に記載されたものが挙げられる。

なお、前記界面活性剤の代わりに有機フルオロ化合物を用いてもよい。

前記有機フルオロ化合物は、疎水性であることが好ましい。

前記有機フルオロ化合物としては、例えば、フッ素系界面活性剤、オイル状フッ素系化合物（例、フッ素油）及び固体状フッ素化合物樹脂（例、四フッ化エチレン樹脂）が含まれ、特公昭 5 7 - 9 0 5 3 号（第 8 ~ 1 7 欄）、特開昭 6 1 - 2 0 9 9 4 号、同 6 2 - 1 3 5 8 2 6 号の各公報に記載されたものが挙げられる。

【0152】

前記その他の添加剤としては、例えば、顔料分散剤、増粘剤、消泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、pH調整剤、マット剤、硬膜剤、等が挙げられる。

【0153】

前記バックコート層は、白色顔料、水性バインダー、その他の成分を含有する。

【0154】

前記白色顔料としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、擬ベーマイト、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、加水ハロイサイト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料、スチレン系プラスチックピグメント、アクリル系プラスチックピグメント、ポリエチレン、マイクロカプセル、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料、等が挙げられる。

【0155】

前記水性バインダーとしては、スチレン／マレイン酸塩共重合体、スチレン／アクリル酸塩共重合体、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子、等が挙げられる。

【0156】

前記その他の成分としては、消泡剤、抑泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、耐水化剤、等が挙げられる。

【0157】

なお、前記記録紙及び記録フィルムにおける各層には、ポリマーラテックスが添加されてもよい。



前記ポリマーラテックスは、寸度安定化、カール防止、接着防止、膜のひび割れ防止のような膜物性改良の目的で使用される。

前記ポリマーラテックスとしては、特開昭 6 2 - 2 4 5 2 5 8 号、同 6 2 - 1 3 1 6 6 4 8 号、同 6 2 - 1 1 0 0 6 6 号の各公報に記載されたものが挙げられる。ガラス転移温度が低い（4 0℃以下の）ポリマーラテックスを前記媒染剤を含む層に添加すると、該層のひび割れやカールを防止することができる。また、ガラス転移温度が高いポリマーラテックスを前記バックコート層に添加するとカールを防止することができる。

【0 1 5 8】

本発明のインクジェット用インクは、いかなるインクジェット記録方式にも適用でき、例えば、静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、ピエゾ素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式（圧力パルス方式）、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式、インクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット（バブルジェット）方式、等に好適に使用される。

なお、前記インクジェット記録方式には、フォトインクと称する濃度の低いインクを小さい体積で多数射出する方式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数のインクを用いて画質を改良する方式や無色透明のインクを用いる方式が含まれる。

【0 1 5 9】

【実施例】

以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。なお、以下において「部」及び「%」は、特に断りがない限り、「質量部」及び「質量%」を表す。

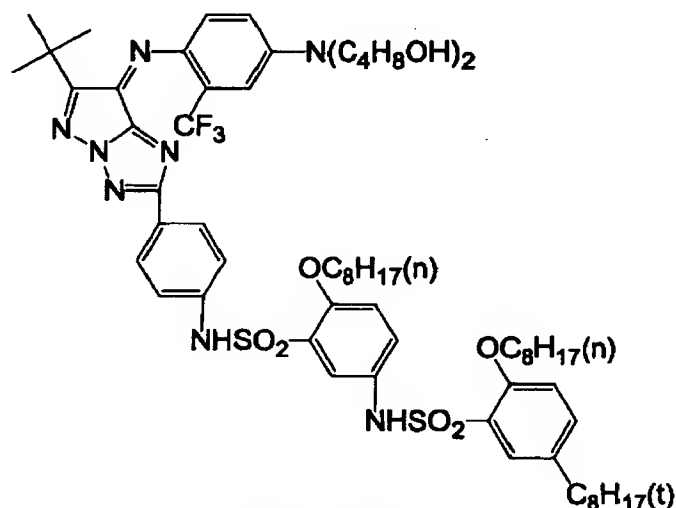
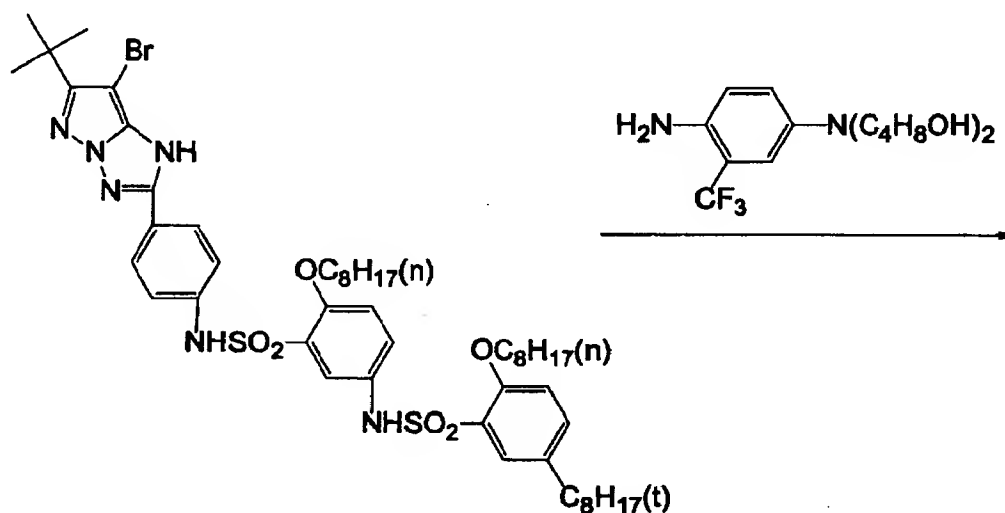
【0 1 6 0】

<合成例 1（油溶性染料 I - 6 の合成）>

下記反応式に基づき例示化合物（I - 6）を合成した。

【0 1 6 1】

【化 3 2】



例示化合物 I-6)

【0162】

3ツロフラスコに第一の化合物（前記反応式における矢印の左側化合物）を9.8g、トリエチルアミン83.7ml、酢酸エチル1000ml、及び、N,N-ジメチルアセトアミド300mlを入れ、室温にて攪拌しながら、ここへ第二の化合物（前記反応式における矢印の上側化合物）を12.2g添加し、続けてN-ブロモスクシンイミド3.6gを添加した。5分そのまま攪拌を続けた後、再びここへ前記第二の化合物を12.2g添加し、続けてN-ブロモスクシンイミド3.6gを添加した。この後、更に前記第二の化合物を12.2g添加

し、続けてN-ブロモスクシンイミド3.6gを添加する操作を4回行い、添加終了後室温で1時間攪拌した。その後、ここへ水700mlを加えて抽出し、得られた酢酸エチル層を、600mlの水と100mlの飽和食塩水とからなる混合溶液で5回洗浄した。こうして得られた酢酸エチル層を、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、ロータリーエバポレーターにて濃縮し、得られた残留物をカラムクロマトフラフィーにて精製した後、酢酸エチルとn-ヘキサンとにて晶析を行なって目的の例示化合物(I-6)108.7gを得た(収率88%)。

なお、出発物質である前記第一の化合物は、特公平7-14941号公報に記載された方法を参照して合成した。また、前記第二の化合物は、特開平11-12251号公報に記載された方法を参照して合成した。

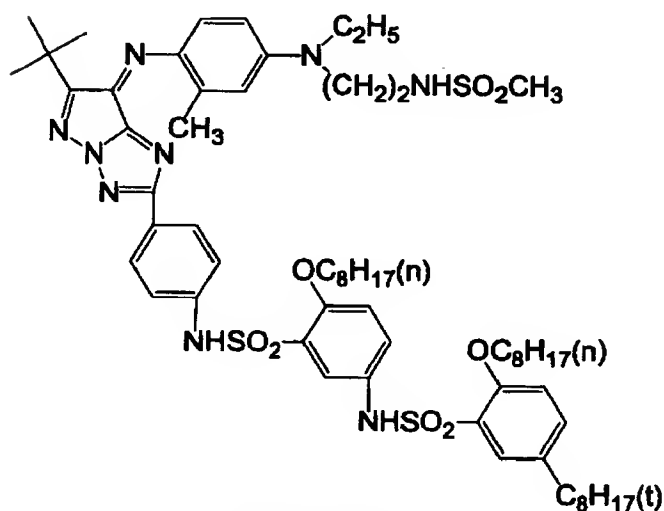
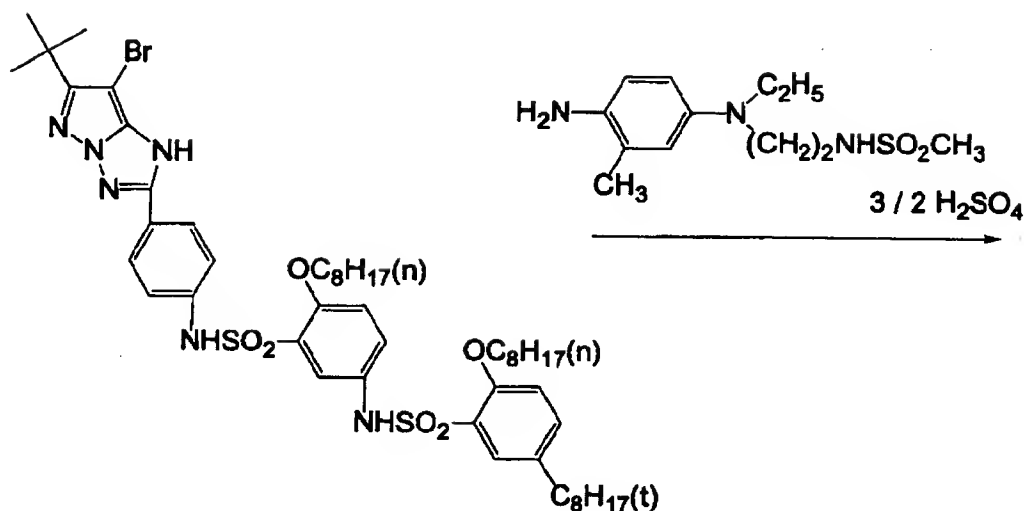
【0163】

<合成例2(油溶性染料I-31の合成)>

下記反応式に基づき例示化合物(I-31)を合成した。

【0164】

【化 33】



例示化合物 I-31)

【0165】

3 ツロフラスコに第一の化合物（前記反応式における矢印の左側化合物）を 9.8 g、第二の化合物（前記反応式における矢印の上側化合物）52.4 g、炭酸カリウム 82.8 g、酢酸エチル 700 ml、イソプロピルアルコール 350 ml、及び、水 580 ml を入れ、室温にて攪拌しながら、ここへペルオキシ二硫酸アンモニウム 27.4 g を水 250 ml に溶解した水溶液を 20 分かけて滴下した。添加終了後、室温で 1 時間攪拌した後、ここへ水 400 ml を加えて抽出し、得られた酢酸エチル層を、500 ml の水と 100 ml の飽和食塩水が

らなる混合溶液で5回洗浄した。こうして得られた酢酸エチル層を、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、ロータリーエバポレーターにて濃縮し、得られた残留物にアセトニトリルを加えて晶析を行なって、目的の例示化合物 (I-31) 113.9 g を得た (収率 96%)。

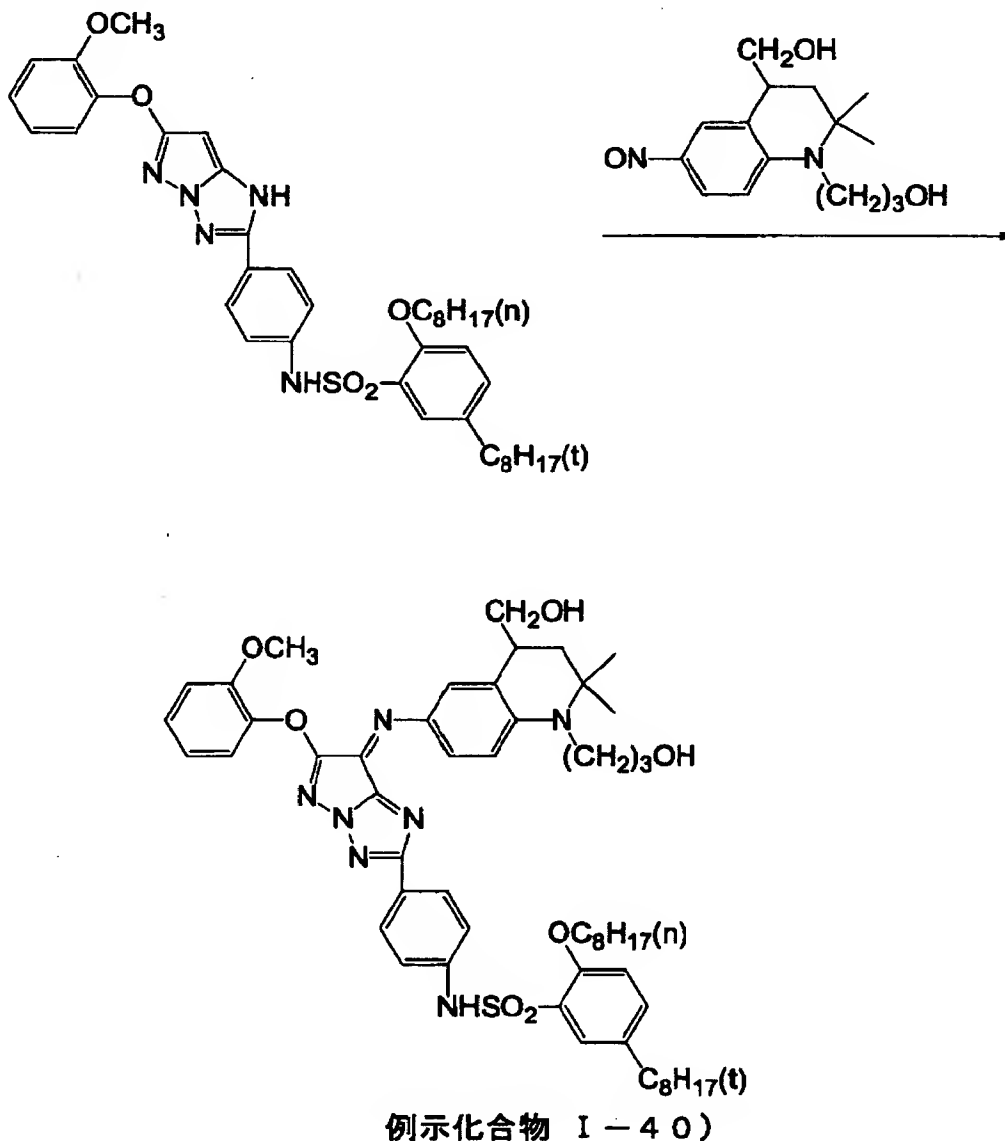
【0166】

<合成例 3 (油溶性染料 I-40 の合成)>

下記反応式に基づき例示化合物 (I-40) を合成した。

【0167】

【化 34】



【0168】

3 ツロフラスコに第一の化合物（前記反応式における矢印の左側化合物）を 109.5 g、第二の化合物（前記反応式における矢印の上側化合物）を 36.2 g、及び、エタノール 500 ml を入れ、室温にて攪拌しながらここへ無水酢酸 15.9 ml を 10 分かけて滴下した。その後、室温で 4 時間攪拌し、ここへ酢酸エチル 1 l、水 700 ml を加えて抽出し、得られた酢酸エチル層を、600 ml の水と 100 ml の飽和食塩水とからなる混合溶液で 5 回洗浄した。こうして得られた酢酸エチル層を、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、ロータリーエバポレーターにて濃縮し、得られた残留物をカラムクロマトグラフィーにて精製して、目的の例示化合物（I-40）132.0 g を得た（収率 92%）。

なお、出発物質である第一の化合物は、特開平 2-149582 号公報に記載された方法を参照して合成した。また、前記第二の化合物は、特開平 11-12251 号公報に記載された方法を参照して合成した。

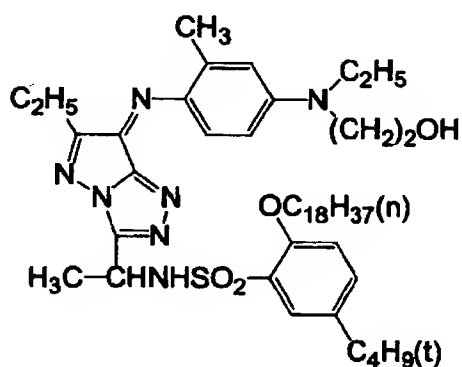
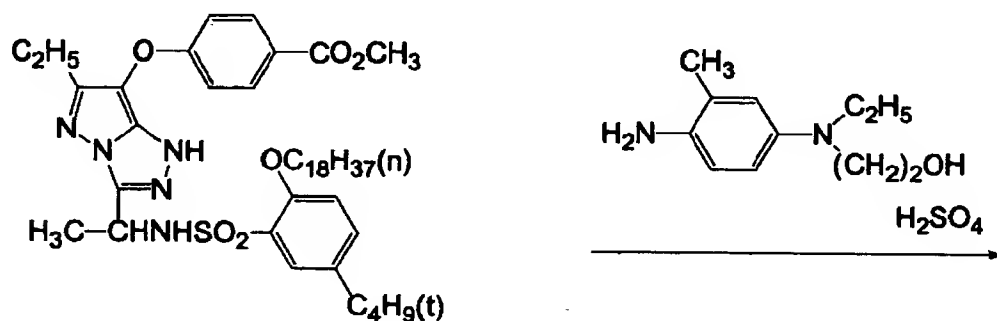
【0169】

<合成例 4（油溶性染料 I-42 の合成）>

下記反応式に基づき例示化合物（I-42）を合成した。

【0170】

【化 35】



例示化合物 I-42)

【0171】

3ツロフラスコに第一の化合物（前記反応式における矢印の左側化合物）を55.6g、第二の化合物（前記反応式における矢印の上側化合物）を24.6g、炭酸カリウム58.0g、酢酸エチル500ml、イソプロピルアルコール250ml、及び、水330mlを入れ、室温にて攪拌しながら、ここへペルオキソ二硫酸アンモニウム19.2gを水200mlに溶解した水溶液を10分かけて滴下した。添加終了後、室温で2時間攪拌した後、ここへ水200mlを加えて抽出し、得られた酢酸エチル層を、300mlの水と80mlの飽和食塩水とからなる混合溶液で5回洗浄した。こうして得られた酢酸エチル層を、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、ロータリーエバポレーターにて濃縮し、得られた残留物にアセトニトリルを加えて晶析を行なって、目的の例示化合物（I-42）49.1gを得た（収率84%）。

なお、出発物質である前記第一の化合物は、特開平5-127328号公報に

記載された合成法の通り合成した。

【0172】

表1に、前記油溶性染料の例示化合物のいくつかについて、その酢酸エチル溶液の可視吸収の吸収極大 ( $\lambda_{\max}$ ) とモル吸光係数 ( $\epsilon$ ) とを示した。

【0173】

【表1】

化合物No.	吸収極大 ( $\lambda_{\max}$ )	モル吸光係数 ( $\epsilon$ )
I-6	542.0nm	$4.51 \times 10^4$
I-7	570.3nm	$4.41 \times 10^4$
I-18	532.4nm	$5.17 \times 10^4$
I-27	534.6nm	$4.89 \times 10^4$
I-29	532.1nm	$4.77 \times 10^4$
I-30	533.5nm	$5.48 \times 10^4$
I-31	543.6nm	$5.43 \times 10^4$
I-36	538.6nm	$5.35 \times 10^4$
I-40	531.5nm	$5.45 \times 10^4$
I-41	527.8nm	$5.15 \times 10^4$
I-43	522.3nm	$5.39 \times 10^4$
I-46	522.3nm	$5.39 \times 10^4$

【0174】

<合成例5 (ビニルポリマーP-33の合成)>

n-ブチルメタクリレート37.5部、1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロデシルアクリレート10.0部、及び、アクリル酸2.5部からなる混合液を調製した。

次に、イソプロピルアルコール40部、ジクロロエタン60部、及び、ジメチル2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)0.25部をフラスコに仕込み、窒素シール下に攪拌しながら、80℃まで昇温させた後、前記混合液を2時間かけて滴下し、滴下終了後、ジメチル2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)を0.05部加え、更に同温度で5時間反応させた。以上により目的のビニルポリマーが得られた。



得られたビニルポリマーは、その解離性基の含量が  $0.69 \text{ mmol/g}$  であり、その分子量 (Mw) が 61000 であり、その溶液の固形分は 35% であった。以下、このビニルポリマーの溶液をビニルポリマー溶液 (A-1) と略記する。

## 【0175】

## ＜合成例 6 (ビニルポリマー P-27 の合成)＞

前記合成例 5 において、ブチルメタクリレート 37.5 部、1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロデシルアクリレート 10.0 部、及び、アクリル酸 2.5 部の代りに、エチルメタクリレート 47.5 部、ドデシルメルカプタン 0.4 部、及びアクリル酸 2.5 部からなる混合液を用いた以外は、前記合成例 5 と同様にした。

得られたビニルポリマーは、その解離性基の含量が  $0.69 \text{ mmol/g}$  であり、その分子量 (Mw) が 24000 であり、その溶液の固形分は 34% であった。以下、このビニルポリマー溶液をビニルポリマー溶液 (A-2) と略記する。

## 【0176】

## ＜合成例 7 (ビニルポリマー P-34 の合成)＞

メチルメタクリレート 23.8 部、n-ブチルアクリレート 23.8 部、及びアクリル酸 2.5 部からなる混合液を調製した。次に、イソプロピルアルコール 100 部、ジメチル 2, 2'-アゾビス (2-メチルプロピオネート) 0.25 部をフラスコに仕込み、窒素シール下に攪拌しながら、80℃まで昇温させた後、前記混合液を 2 時間かけて滴下し、滴下終了後、ジメチル 2, 2'-アゾビス (2-メチルプロピオネート) を 0.05 部加え、更に同温度で 10 時間反応させた。以上により目的のビニルポリマーが得られた。

得られたビニルポリマーは、その解離性基の含量が  $0.68 \text{ mmol/g}$  であり、その分子量 (Mw) が 42000 であり、その溶液の固形分は 36% であった。以下、このビニルポリマー溶液を、ビニルポリマー溶液 (A-3) と略記する。

## 【0177】

＜合成例 8（ビニルポリマーP-86の合成）＞

エチルメタクリレート 72.3 部、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ソーダ 7.7 部、水 25 部、及びイソプロピルアルコール 70 部からなる混合液を調製した。次に、イソプロピルアルコール 20 部、及び、ジメチル 2, 2'-アゾビス（2-メチルプロピオネート）0.4 部をフラスコに仕込み、窒素シール下に攪拌しながら、80℃まで昇温させた後、前記混合液を 3 時間かけて滴下し、滴下終了後、ジメチル 2, 2'-アゾビス（2-メチルプロピオネート）を 0.2 部加え、更に同温度で 8 時間反応させた。以上により目的のビニルポリマーが得られた。

得られたビニルポリマーは、その解離性基の含量が 0.42 mmol/g であり、その分子量（Mw）が 56000 であり、その溶液の固形分は 47% であった。以下、このビニルポリマー溶液をビニルポリマー溶液（A-4）と略記する。

【0178】

＜合成例 9（ビニルポリマーP-88の合成）＞

前記合成例 8 において、エチルメタクリレート 72.3 部、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ソーダ 7.7 部、水 25 部、及びイソプロピルアルコール 70 部の代りに、イソブチルメタクリレート 72.3 部、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ソーダ 7.7 部、水 25 部、及びイソプロピルアルコール 70 部からなる混合液を用いた以外は、前記合成例 8 と同様にした。

得られたビニルポリマーは、その解離性基の含量が 0.42 mmol/g であり、その分子量（Mw）が 60000 であり、その溶液の固形分は 46% であった。以下、このビニルポリマー溶液をビニルポリマー溶液（A-5）と略記する。

【0179】

＜製造例 1（着色微粒子分散物（B-1）の調製）＞

イソプロピルアルコール 10 部、前記ビニルポリマー溶液（A-1）9.1 部、及び前記油溶性染料（I-30）0.8 部の混合液に、2 mol/L 水酸化ナ

トリウム 2. 3 部を徐々に加えた後、80℃まで昇温させた後、攪拌しながら、水 50 部を添加した。この液を減圧下 40℃で濃縮し、固形分 20%の着色微粒子分散物を調製した。該着色微粒子分散物中の着色微粒子の粒径は、体積平均径で 35 nmであった（マイクロトラック UPA 150；日機装(株)社製で測定）。以下、これを着色微粒子分散物（B-1）と略記する。

【0180】

<製造例 2（着色微粒子分散物（B-2）の調製）>

イソプロピルアルコール 4 部、テトラヒドロフラン 6 部、前記ビニルポリマー溶液（A-2）9. 4 部、前記油溶性染料（I-30）0. 8 部の混合液に、2 N 水酸化ナトリウム 2. 3 部を徐々に加えた後、70℃まで昇温させた後、攪拌しながら、水 50 部を添加した。この液を減圧下 40℃で濃縮し、固形分 20%の着色微粒子分散物を調製した。該着色微粒子分散物中の着色微粒子の粒径は、体積平均径で 42 nmであった。以下、これを着色微粒子分散物（B-2）と略記する。

【0181】

<製造例 3（着色微粒子分散物（B-3）の調製）>

tert-ブタノール 10 部、前記ビニルポリマー溶液（A-3）7. 8 部、及び前記油溶性染料（I-31）1. 2 部の混合液に、1 N 炭酸水素ナトリウム 1. 9 部を徐々に加えた後、75℃まで昇温させた後、攪拌しながら、水 45 部を添加した。この液を減圧下 40℃で濃縮し、固形分 20%の着色微粒子分散物を調製した。該着色微粒子分散物中の着色微粒子の粒径は、体積平均径で 68 nmであった。以下、これを着色微粒子分散物（B-3）と略記する。

【0182】

<製造例 4（着色微粒子分散液（B-4）の調製）>

tert-ブタノール 8 部、メチルエチルケトン 1 部、前記ビニルポリマー溶液（A-4）6. 0 部、及び前記油溶性染料（I-6）1. 2 部の混合液を、75℃まで昇温させた後、攪拌しながら、水 45 部を添加した。この液を減圧下 40℃で濃縮し、固形分 20%の着色微粒子分散物を調製した。該着色微粒子分散物中の着色微粒子の粒径は、体積平均径で 70 nmであった。以下、これを着色

微粒子分散物 (B-4) と略記する。

【0183】

<製造例 5 (着色微粒子分散物 (B-5) の調製)>

tert-ブタノール 5 部、テトラヒドロフラン 5 部、前記ビニルポリマー溶液 (A-5) 6.1 部、及び前記油溶性染料 (I-18) 1.2 部の混合液を、75℃まで昇温させた後、攪拌しながら、水 45 部を添加した。この液を減圧下 40℃で濃縮し、固形分 20%の着色微粒子分散物を調製した。該着色微粒子分散物中の着色微粒子の粒径は、体積平均径で 34 nmであった。以下、これを着色微粒子分散物 (B-5) と略記する。

【0184】

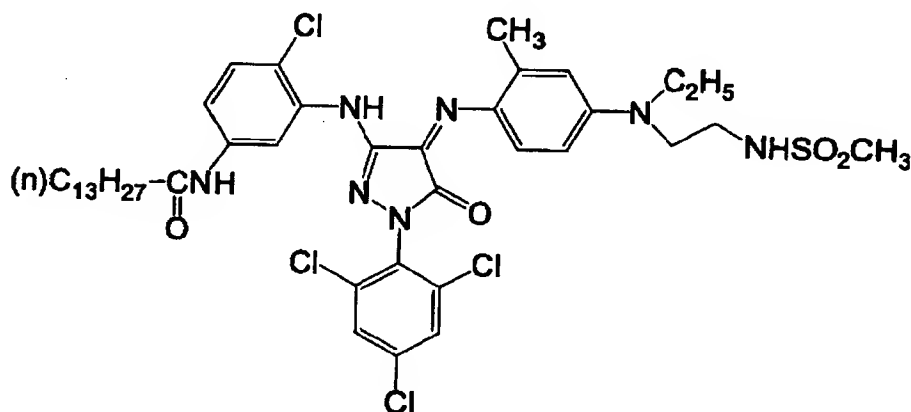
<製造例 6 (比較例用の着色微粒子分散物 (B-6) の調製)>

前記製造例 2 において、前記油溶性染料 (I-30) を下記化合物 (H-1) に代えた以外は、前記製造例 2 と同様にして、固形分 20%の着色微粒子分散物を調製した。該着色微粒子分散物中の着色微粒子の粒径は、体積平均径で 78 nmであった。以下、これを着色微粒子分散物 (B-6) と略記する。

【0185】

【化 36】

(化合物 H-1)



【0186】

(実施例 1)

前記製造例 1 で調製した着色微粒子分散物 (B-1) 62 部に、ジエチレングリコール 10 部、グリセリン 8 部、トリエチレングリコールモノブチルエーテル

8 部、界面活性剤の 2 5 % 水溶液（花王（株）製；エマール 2 0 C）4 部、及びイオン交換水 8 部を混合し、0. 2  $\mu$  m のフィルターによって濾過し、水性のインクジェット用インクを調製した。

【0 1 8 7】

（実施例 2）

前記実施例 1 において、前記着色微粒子分散物（B - 1）を、前記製造例 2 で調製した着色微粒子分散物（B - 2）に代えた以外は、前記実施例 1 と同様にインクジェット用インクを調製した。

【0 1 8 8】

（実施例 3）

前記実施例 1 において、前記着色微粒子分散物（B - 1）を、前記製造例 3 で調製した着色微粒子分散物（B - 3）に代えた以外は、前記実施例 1 と同様にインクジェット用インクを調製した。

【0 1 8 9】

（実施例 4）

前記製造例 4 で調製した着色微粒子分散物（B - 4）4 2 部に、ジエチレングリコール 1 0 部、グリセリン 8 部、トリエチレングリコールモノブチルエーテル 8 部、界面活性剤の 2 5 % 水溶液（花王（株）製；エマール 2 0 C）4 部、及び、イオン交換水 2 8 部を混合し、0. 2  $\mu$  m のフィルターによって濾過しインクジェット用インクを調製した。

【0 1 9 0】

（実施例 5）

前記実施例 4 において、前記着色微粒子分散物（B - 4）を、前記製造例 5 で調整した着色微粒子分散物（B - 5）に代えた以外は、前記実施例 4 と同様にインクジェット用インクを調製した。

【0 1 9 1】

（比較例 1）

前記実施例 1 において、前記着色微粒子分散物（B - 1）を、前記製造例 6 で調製した着色微粒子分散物（B - 6）に代えた以外は、前記実施例 1 と同様にイ

ンクジェット用インクを調製した。

【0192】

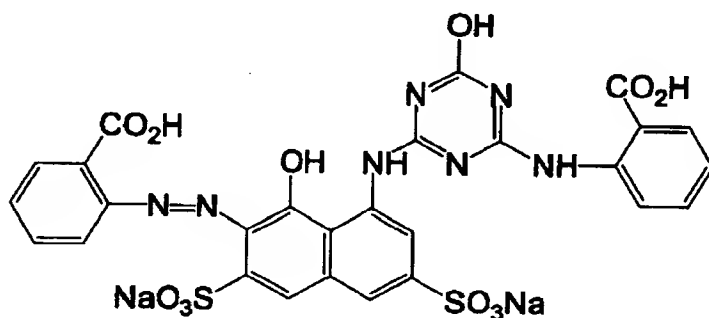
(比較例2)

下記比較色素(H-2)4部に、ジエチレングリコール10部、グリセリン8部、テトラエチレングリコールモノブチルエーテル10部、ジエタノールアミン1部、及び、イオン交換水67部を混合し、0.2 $\mu$ mのフィルターによって濾過しインクジェット用インクを調製した。

【0193】

【化37】

(化合物H-2)



【0194】

(画像記録及び評価)

以上の各実施例及び比較例のインクジェット用インクについて、下記評価を行った。その結果を表2に示した。

なお、表2において、「水分散物の吸収」とは、インクジェット用インクの分光吸収特性の評価を意味する。また、「色調」、「紙依存性」、「耐水性」及び「耐光性」は、各インクジェット用インクを、インクジェットプリンター(EPSON(株)社製;PM-700C)でフォト光沢紙(富士写真フイルム(株)製;インクジェットペーパー、フォトグレード)に画像を記録した後で評価したものである。

【0195】

<分光吸収特性>

各インクジェット用インクを、吸光度が0.8~1.2になるようイオン交換

水で希釈し、可視吸収スペクトルを測定し、該最大吸収波長 ( $\lambda_{\max}$  (nm)) における吸光度を 1 としたとき、波長 ( $\lambda_{\max} + 75$  (nm)) における吸光度と、波長 ( $\lambda_{\max} - 75$  (nm)) における吸光度とを測定した。

【0196】

<色調>

前記記録した画像を目視にて、A (良好)、B (不良) の二段階で評価した。

【0197】

<紙依存性>

前記フォト光沢紙に形成した画像と、別途に PPC 用普通紙に形成した画像との色調を比較し、両画像間の差が小さい場合を A (良好)、両画像間の差が大きい場合を B (不良) として、二段階で評価した。

【0198】

<耐水性>

前記画像を形成したフォト光沢紙を、1 時間室温乾燥した後、30 秒間水に浸漬し、室温にて自然乾燥させ、滲みを観察した。滲みが無いものを A、滲みが僅かに生じたものを B、滲みが多いものを C として、三段階で評価した。

【0199】

<耐光性>

前記画像を形成したフォト光沢紙に、ウェザーメーター (アトラス C. I 65) を用いて、キセノン光 (85000 lx) を 3 日間照射し、キセノン照射前後の画像濃度を反射濃度計 (X-Rite 310 TR) を用いて測定し、色素残存率として評価した。なお、前記反射濃度は、1、1.5 及び 2.0 の 3 点で測定した。

何れの濃度でも色素残存率が 70% 以上の場合を A、1 又は 2 点が 70% 未満を B、全ての濃度で 70% 未満の場合を C として、三段階で評価した。

【0200】

【表 2】

No.	水分散物の吸収			色調	紙依存性	耐水性	耐光性
	$\lambda \text{ max}(\text{nm})$	$A^-$	$A^+$				
実施例1	542	0.18	0.10	A	A	A	A
実施例2	540	0.17	0.11	A	A	A	A
実施例3	552	0.20	0.07	A	A	A	A
実施例4	551	0.17	0.05	A	A	A	A
実施例5	540	0.18	0.05	A	A	A	A
比較例1	534	0.31	0.21	B	B	A	B
比較例2	536	0.41	0.03	A	B	C	B

$A^-$ :  $\lambda \text{ max}-75\text{nm}$ の吸光度

$A^+$ :  $\lambda \text{ max}+75\text{nm}$ の吸光度

【0201】

表2から明らかなように、本発明のインクジェット用インクは、発色性・色調に優れ、紙依存性がなく、耐水性、耐光性に優れていた。

【0202】

【発明の効果】

本発明によると、前記従来における諸問題を解決することができ、着色微粒子の分散安定性に優れ、紙依存性がなく、任意に選択した紙に印字した際の発色性・色調（特にマゼンタの色再現）に優れ、かつ耐水性、耐光性にも優れ、筆記用水性インク、水性印刷インク、情報記録用インク等に好適な着色微粒子分散物、並びに、サーマル、圧電、電界又は音響インクジェット方式に好適であり、ノズル等を用いて印字等を行った際、該ノズル先端で目詰まりを起こすことがなく、紙依存性がなく、任意に選択した紙に印字した際の発色性・色調（特にマゼンタの色再現）に優れ、かつ耐水性、耐光性にも優れるインクジェット用インク及びインクジェット記録方法を提供することができる。



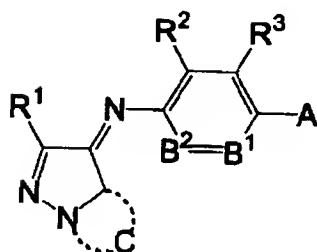
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 着色微粒子の分散安定性に優れ、紙依存性がなく、任意に選択した紙に印字した際の発色性・色調（特にマゼンタの色再現）に優れ、かつ耐水性、耐光性にも優れ、筆記用水性インク、水性印刷インク、情報記録用インク等に好適な着色微粒子分散物を提供する。

【解決手段】 油溶性染料と油溶性ポリマーとを含む着色微粒子を水系媒体に分散してなり、波長 510～560 nm の範囲内に最大吸収波長（ $\lambda_{\max}$  (nm)）があり、該最大吸収波長（ $\lambda_{\max}$  (nm)）における吸光度を 1 としたとき、波長（ $\lambda_{\max} + 75$  (nm)）における吸光度が 0.2 以下であり、かつ、波長（ $\lambda_{\max} - 75$  (nm)）における吸光度が 0.4 以下であることを特徴とする着色微粒子分散物である。油溶性染料が下記式で表される態様、油溶性ポリマーがビニルポリマーである態様などが好ましい。

【化 1】



【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日 1990年 8月14日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地  
氏 名 富士写真フイルム株式会社